



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan tutkinto-ohjelma

Miikka Jokinen

**LITIUMTITANAATTIELEKTRODIN VALMISTUSPARAMETRIEN JA
PARTIKKELIRAKENTEN VAIKUTUS ELEKTRODIN TOIMINTAAN**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 13.1.2014.**

Valvoja

Professori Kyösti Kontturi

Ohjaajat

Dosentti Kai Vuorilehto, Dosentti Tanja Kallio

Tekijä	Miikka Jokinen
Työn nimi	Litiumtitanaattielektroodin valmistusparametrien ja partikkelirakenteen vaikutus elektrodin toimintaan
Laitos	Kemia
Professuuri	Fysikaalinen kemia
Professuurikoodi	KE-31
Työn valvoja	Professori Kyösti Kontturi
Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t)	Dosentti Kai Vuorilehto, Dosentti Tanja Kallio
Päivämäärä	13.01.2014
Sivumäärä	104 (+12)
Kieli	Suomi

Tiivistelmä

Akkuteknologialla on tärkeä rooli nykyajan yhteiskunnassa mm. pienelektroniikan, vähäpäästöisen liikenteen sekä uusiutuvan energian varastoinnin kannalta. Litiumioniakulla saavutetaan ylivoimaiset ominaisuudet muihin akkutyyppeihin verrattuna, mutta akkuja hyödyntävä teknologia edellyttää akkujen energiatihedden kasvattamista edelleen, turvallisuudesta tinkimättä. Lisäksi erilaiset sovelluskohteet vaativat hyvin erilaisia akkuja, mikä lisää painetta kehitystyöhön. Akkuja voidaan kehittää paitsi akun rakennetta ja sen sisältämien elektrodien valmistusta optimoimalla, myös uusia akkumateriaaleja kehittämällä. Elektrodien valmistusta voidaan optimoida mm. niiden sisältämän johtavuushiilen ja sideaineen määrää, elektrodin pinnoituspaksuutta sekä reagoivan aineen partikkelikokoa ja rakennetta muuttamalla. Uusilla akkumateriaaleilla voidaan kuitenkin saavuttaa suurempia muutoksia akun ominaisuuksiin, kuten turvallisuuteen tai tehoon. Litiumtitanaatti (LTO) on materiaali, jota voidaan hyödyntää litiumionien negatiivielektrodissa. Sillä saavutetaan mm. ylivoimainen kestävyys ja paremmat turvallisuusominaisuudet perinteiseen negatiivielektrodimateriaaliin, grafiittiin, verrattuna.

Tässä diplomityössä tutkittiin LTO-elektrodin valmistusta laboratoriomittakaavassa ja kuinka eri valmistusparametrit vaikuttavat elektrodin toimintaan. Tutkittuja parametreja olivat sideaineen ja johtavuushiilen määrä, kalanterointipaine sekä partikkelikoko ja -rakenne. Tutkituista LTO-materiaaleista toisen partikkelikoko oli 2-3 μm (T1) ja toinen koostui n. 100 nm primääripartikkeleista, jotka muodostivat n. 9 μm sekundääripartikkeleita (T2). Elektrodien toimintaa tutkittiin eri vastaelektrodien kanssa sekä kaksi- että kolmielektrodimittauksen avulla. Elektrodien kapasiteettia ja stabiilisuutta tutkittiin tasavirtalatauksen ja -purun (syklaus) avulla eri virroilla, kennojen vastuksia impedanssimenetelmällä (EIS) ja litiumionien diffuusiota tutkituissa materiaaleissa galvanostaattisen titrausmenetelmän (*galvanostatic intermittent titration technique*, GITT) sekä EIS:n avulla.

Sideaineen määrä optimoitiin 5 %:in aktiivisen aineen määrästä. Vastoin vallitsevaa tietoa ja käytäntöä tässä työssä havaittiin, että johtavuushiilen lisäämisellä ei ole vaikutusta LTO-elektrodin toimintaan LTO:n eristävistä luonteista huolimatta: hiiletön elektrodi toimi yhtä hyvin syklauksessa, eikä hiilettömän ja hiilellisen elektrodin vastuksissa havaittu eroja impedanssimenetelmällä. Diplomityön perusteella partikkelikokoalla ei ollut niin suurta merkitystä kuin kirjallisuuden perusteella olisi voinut ennustaa. Pienemmistä partikkeleista koostuva LTO-materiaali (T2) latautui hieman nopeammin, mutta purussa merkittävää eroa ei havaittu. Li^+ -ionien diffuusiokerroin määritettiin sekä T1:lle (n. $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) ja T2:lle (n. $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$), eikä saatu arvo riippunut käytetystä menetelmästä. Ero materiaalien diffuusiokerrointen välillä johtui luultavasti käytettyjen oletusten huonosta toteutumisesta nanokoon partikkeleilla, sillä suurempipartikkeliselle T1:lle määritetty diffuusiokerroin sopi hyvin kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin.

Avainsanat Litiumioniakku, litiumtitanaatti, elektrodin valmistus, diffuusio, impedanssispektroskopia, EIS, GITT

Author	Miikka Jokinen		
Title of thesis	The effect of manufacturing parameters and particle structure on lithium titanate electrode		
Department	Chemistry		
Professorship	Physical Chemistry	Code of professorship	KE-31
Thesis supervisor	Professor Kyösti Kontturi		
Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)	Docent Kai Vuorilehto, Docent Tanja Kallio		
Date	13.01.2014	Number of pages	104 (+12)
		Language	Finnish

Abstract

The technology of rechargeable batteries is essential to the society as we know it. Portable electronics, low emission transportation and the storage of renewable energy depend upon functioning and safe battery technology. Although rechargeable lithium-ion batteries are more advanced and superior in many aspects when compared to other types of rechargeable batteries, even they lag behind of the demands of the constantly developing technology utilizing them. In addition, the vast amount of different types of applications require very different types of batteries, so there is pressure to develop the lithium-ion battery technology even further. Lithium-ion batteries can be developed by engineering the battery structure and the manufacturing parameters of the electrode. However, by engineering the batteries can be improved only so far, and more drastic improvements can be achieved only by changing the battery chemistry with new materials. Lithium titanate (LTO) can be used as a negative electrode in lithium-ion batteries. With LTO, superior properties, including improved durability and enhanced safety features, are achieved when compared to the conventional negative electrode material, graphite.

In this thesis the laboratory scale manufacturing process of LTO electrodes and the effect of different manufacturing parameters were studied. The parameters studied were the amount of additives in the electrode (binder, conductive carbon), calendaring pressure and particle size and structure. Two commercial LTO-materials were compared, one with a particle size of 2-3 μm (T1) and one with primary particle size of ca. 100 nm and a secondary particle size of ca. 9 μm (T2). The electrodes were characterized with charge-discharge tests with different current densities, with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for an in-depth study of the electrode resistances. The diffusion properties of Li^+ in the electrodes were studied with galvanostatic intermittent titration technique (GITT) and EIS.

The optimum amount of binder was 5 % of the mass of the active material. Against the prevailing practice and knowledge, the results show that conductive carbon has no positive effect on the performance of the electrode, even at high currents. Also, there was no difference in the resistivity of the electrodes as measured with EIS, with or without added carbon. The particle size did not have as significant effect than reported in the literature. A T2-electrode (with smaller particles) could be charged faster than a T1-electrode without any difference upon discharge. The determined diffusion coefficients were $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ for T1 and $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ for T2. The value for T1 was in good agreement with literature values, and it may be possible that with nanosized material (T2) some of the assumptions made in the analysis were no longer valid, leading to wrong results.

Keywords Rechargeable lithium-ion battery, lithium titanate, manufacturing of the electrode, diffusion, impedance spectroscopy, EIS, GITT

Esipuhe

Tämä diplomityö tehtiin TEKES:in litiumioniakkuja käsittelevälle tutkimusprojektille NoFaLi:lle aikavälillä 3.6. - 10.12.2013. Työ suoritettiin Otaniemessä European Batteries Oy:n tutkimustiloissa ja Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Fysikaalisen- ja sähkökemian laboratoriossa.

Haluaisin kiittää ohjaajaani Tanja Kalliota johduksesta litiumioniakkujen maailmaan kesällä 2011 ja mahdollisuudesta työskennellä kiinnostavan aiheen parissa opiskelujen alkuvaiheesta loppuun asti, sekä kaikista käytännön järjestelyistä ja vaivannäöstä, joita diplomityöhöni liittyi. Erityisen suuri kiitos kuuluu diplomityöni pääasialliselle ohjaajalle Kai Vuorilehdolle asiantuntevan ja omistautuneen ohjauksen lisäksi mielenkiintoisista keskusteluista purjehduksesta sekä muusta elämästä. Suuri kiitos kuuluu lisäksi Kirsi Jalkaselle, joka jaksoi jatkuvasti auttaa jonka puoleen saatoinkin kääntyä tilanteessa kuin tilanteessa. Haluaisin lisäksi kiittää Elina Pohjalaista elektronimikroskooppilla käytetyistä tunteista ja koko muuta Kemian laitoksen henkilökuntaa kaikesta avusta diplomityön aikana.

Kiitokset myös perheelleni ja ystäväilleni kaikesta opintojeni aikana saamastani tuesta.

Espoossa 13.1.2014

Miikka Jokinen

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 Litiumioniakku.....	3
2.1 Litiumioniakun toimintaperiaate	3
2.2 Litiumioniakun kehitys	9
2.2.1 Akun ominaisuuksien optimointi	11
2.2.2 Akkumateriaalien kehitys	14
3 Litiumtitanaatti elektrodimateriaalina.....	19
3.1 Stabiilisuus	21
3.2 Suorituskyky suurilla virroilla.....	24
3.3 Reaktion mekanismi ja litiumin diffuusio.....	28
3.4 Syklus alhaisempaan potentiaaliin	30
4 Litiumioniakkujen sähkökemiallisia karakterisointimenetelmiä	31
4.1 Syklinen voltammetria	33
4.2 Impedanssispektroskopia	35
4.3 Galvanostaattinen ja potentiostaattinen titrausmenetelmä	44
5 Materiaalit ja menetelmät	47
5.1 Litiumioniakun valmistus.....	47
5.2 Kennojen lataaminen ja purkaminen.....	52
5.3 Impedanssimittaukset.....	53
5.4 GITT-mittaukset.....	53
6 Tulokset	55
6.1 Sideaineen määrä	56
6.2 Kalanterointivoima.....	58
6.3 Hiilen määrä	62
6.4 Partikkelirakenteen vaikutus	71

6.4.1 T1 ja T2 puolikennoissa	72
6.4.2 LFP vs. LTO ja raudan liukeneminen	75
6.5 Diffuusiokertoimet	79
7 Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset	91
Lähdeluettelo	95

LIITTEET

Liite 1.	Hiilen vaikutus: Titanaattielektrodeista mitatut impedanssispektrit sovituksineen
----------	---

1 Johdanto

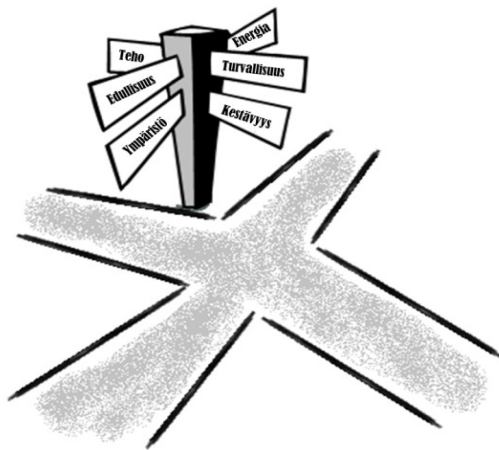
Energian varastoimisella on tärkeä rooli nykyajan yhteiskunnassa. Kannettava pienenlektroniikka, kuten kamerat, älypuhelimet ja tablettitietokoneet eivät olisi mahdollisia ilman pitkälle kehitettyä akkuteknologiaa. Paitsi kannettavassa pienenlektroniikassa, tarvitaan akkuja myös esimerkiksi varavoimanlähteenä linkkiasemissa tai teollisuudessa. [1-3] Akkuteknologiaa hyödynnetään myös hybridi- ja sähköautoissa sekä varastoimaan tuuli-, vesi- ja aurinkovoiman tuottamaa sähköä. [1, 3, 4]

Akkujen hyvin erilaiset sovelluskohteet ovat suuri haaste teknologian kehittämiseksi. Nykyisin litiumioniakku on käytetyin akkutyyppeistä monissa sovelluskohteissa, sillä sen avulla saavutetaan suuremmat energia- ja tehotehiheydet muihin akkutyyppeihin, kuten lyijy- tai nikkelimetallihydridiakkuihin, verrattuna. [5, 6] Litiumioniakku on lisäksi kestävämpi ja sen lataus-purkaus –hyötysuhde on parempi kuin mitä muilla akkukemioilla saavutetaan. [1, 3] Litiumioniakun energiatehiheys on onnistuttu yli kolminkertaistamaan sen kaupallistamisen jälkeen 1990-luvun alussa, ja se on syrjäyttämässä muut akkuteknologiat kehittyneemmissä sovelluksissa. Akkuteknologia ei silti kehity yhtä nopeasti kuin sitä hyödyntävän teknologia edellyttäisi. [3, 4, 7] Nykyisellään litiumioniakuilla saavutettava energia- ja tehotehiheys ei ole riittävä, jotta akkukäyttöinen sähköauto voisi realistisesti haastaa polttomootorilla toimivan auton. Uusiutuvan energian varastointiin käytettäviltä akuilta ei puolestaan vaadita niinkään energiatehiheyttä, vaan korkeaa kapasiteettia, alhaisia valmistuskustannuksia sekä kestävyyttä. [8] Boeing 787 Dreamliner –lentokoneessa käytettyjen litiumioniakkujen ongelmien vuoksi valtamediassa on nostettu esiin entistä enemmän myös teknologian turvallisuusongelmia. [9-11] Nykyisen tiedon valossa on vaikea kuvitella yhtä litiumioniakkuteknologiaa, johon sisältyisi kaikki yllä luetellut ominaisuudet, vaan eri sovelluskohteille käytetään erilaisia litiumioniakkusysteemeitä (kuva 1.1). Esimerkiksi, jos akulta vaaditaan ennen kaikkea turvallisuutta, voidaan luultavasti joutua tyytymään pienempään energiatehiheuteen. [1-4, 8, 12]

Litiumtitanaatti on materiaali, jota voidaan hyödyntää litiumioniakussa negatiivisena elektrodina. Sillä saavutetaan ylivoimainen kestävyys ja stabiilisuus, hyvä suoritus-

kyky kylmässä ja loistavat turvallisuusominaisuudet perinteiseen negatiivielektrodimateriaaliin, grafiittiin, verrattuna. [4, 8] Turvallisuutensa vuoksi materiaalia voidaan käyttää myös suuria virrantiheyksiä vaativissa tehosovelluksissa. [13, 14] Suuri osa litiumtitanaatin turvallisuusominaisuuksista ja kestävydestä juontaa juurensa sen korkeammasta toimintapotentiaalista esimerkiksi grafiittiin verrattuna, mikä toisaalta laskee toimivan akun energiatheyttä. Sovelluskohteesta riippuu, osoittautuvatko litiumtitanaatin hyvät puolet matalampaa energiatheyttä tärkeämmiksi. [15]

Tässä diplomityössä optimoitiin negatiivielektrodin valmistusta kaupallisesta litiumtitanaatista. Tutkittavia valmistusparametreja olivat elektrodin sideaineen ja johtavuutta parantavan hiilen määrä sekä elektrodin kalanterointipaine. Litiumtitanaatin partikkelirakenteen ja -koon vaikutusta tutkittiin sähkökemiallisesti vertailemalla nano- ja mikrokokoluokan partikkelien suorituskykyä elektrodissa. Vertailu suoritettiin puolikennoilla (vastaelektrodina metallinen litium) sekä oikeaa akkua simuloivalla kokokennolla (vastaelektrodina rautafosfaatti) eri virran-tiheyksillä. Lisäksi tutkittiin litiumin diffuusiota litiumtitanaatissa impedanssi- ja GITT-menetelmällä.



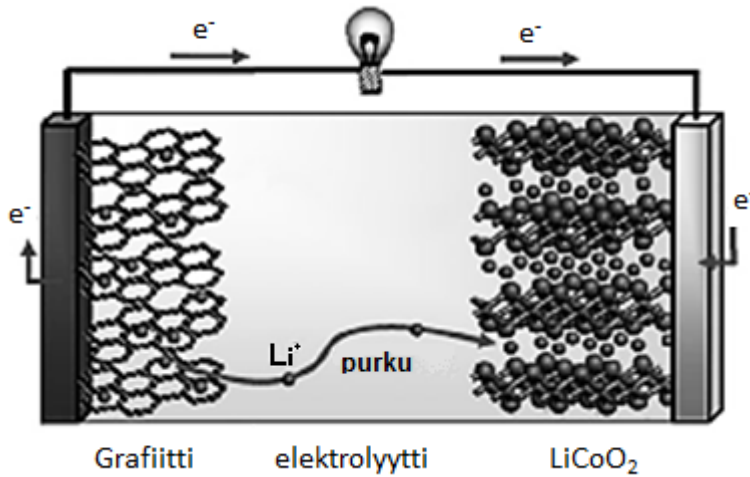
Kuva 1.1. Akun käyttökohteen perusteella valitaan tärkeimmät ominaisuudet, joiden perusteella valitaan akussa käytettävät materiaalit.

2 Litiumioniakku

2.1 Litiumioniakun toimintaperiaate

Toimiva litiumioniakku koostuu yhdestä tai useammasta sähkökemiallisesta kennosta, joissa litiumionit liikkuvat elektrolyytissä positiivisen ja negatiivisen elektrodin välissä. Elektrodeilla tapahtuu hapetus- ja pelkistysreaktioita, jotka synnyttävät kennoon sähkövirran. Virran suunta riippuu siitä, ladataanko vai puretaanko akkua. Positiivi- ja negatiivielektrodi on yhdistetty ulkoisella virtapiirillä ja niiden välissä on huokoinen separaattori, joka pitää elektrodit erillään ja estää kennon menemisen oikosulkuun. Elektrolyytti, joka voi olla nestemäinen tai kiinteä, mahdollistaa ionien liikkumisen elektrodien välillä. Jotta reaktioissa syntyvät elektronit kulkeutuvat elektrodilta toiselle ulkoisen virtapiirin kautta, ei elektrolyytti saa johtaa elektroneja. [5, 6, 8, 16] Tavallisesti negatiivielektrodimateriaalina on käytetty grafiittia ja positiivielektrodimateriaalina litiummetallioksideja, esimerkiksi litiumkobolttioksidia LiCoO_2 . Elektrodimateriaalit voivat vastaanottaa litiumioneja kidehilansa sisään ilman, että kiderakenne vaurioituu. Tällaista reaktiota kutsutaan interkalaatio-reaktioksi. [2] Elektrodit ovat tavallisesti niin sanottuja komposiitti-elektrodeja, jotka sisältävät aktiivisen materiaalin lisäksi hiilimustaa sekä sideainetta. Hiilimustaa tarvitaan parantamaan elektrodin johtavuusominaisuuksia, sillä useat materiaalit ovat joko puolijohtavia tai täysin eristäviä. [2, 3] Sideainetta taas tarvitaan sitomaan partikkelit toisiinsa ja virrankerääjään. Grafiitti-elektrodilla virrankerääjä on yleensä kuparia ja positiivielektrodilla alumiinia. Kennossa käytettävä elektrolyytti on orgaanisiin karbonaattiyhdisteisiin liuotettua litiumsuolaa. [5, 6, 17, 18]

Kuvassa 2.1 on esitetty litiumioniakun toimintaperiaate. Ladatusta akusta puretaan energiaa, kun negatiivielektrodilla tapahtuu hapetusreaktio, jonka seurauksena vapautuu litiumioneja. Samaan aikaan positiivielektrodilla tapahtuu pelkistysreaktio, ja elektrodi ottaa vastaan litiumioneja, jotta elektroneutraalisuus säilyy. Negatiivisella elektrodilla grafiitti luovuttaa litiumionin, joita on täyteen ladatussa elektrodissa yksi kuutta hiiltä kohti [4]:



Kuva 2.1. Litiumioniakun toimintaperiaate. Purettaessa litiumionit virtaavat negatiivielektrodilta (grafiitti) positiivielektrodille (LiCoO₂). Kuva julkaistu luvalla lähteestä [19]. © 2008 Wiley & Sons Inc.



Positiivielektrodilla tapahtuva reaktio on muotoa [4]:



Kennon teoreettinen energiasisältö saadaan [2, 18, 20]:

$$\Delta G = -zFE_{emf} \quad (2.1)$$

jossa z on elektronien määrä reaktiossa moolia reagoivaa ainetta kohti, F on Faradayn vakio ja E_{emf} on kennon sähkömotorinen voima eli avoimen piirin jännite, joka puolestaan saadaan elektrodireaktioiden standardipotentiaalien erotuksena [18]:

$$E_{emf} = E_+^0 - E_-^0 \quad (2.2)$$

Yleisesti reaktion potentiaali saadaan selville joko mittaamalla tai laskemalla Nernstin yhtälöllä [18]:

$$E_+ = E_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.3)$$

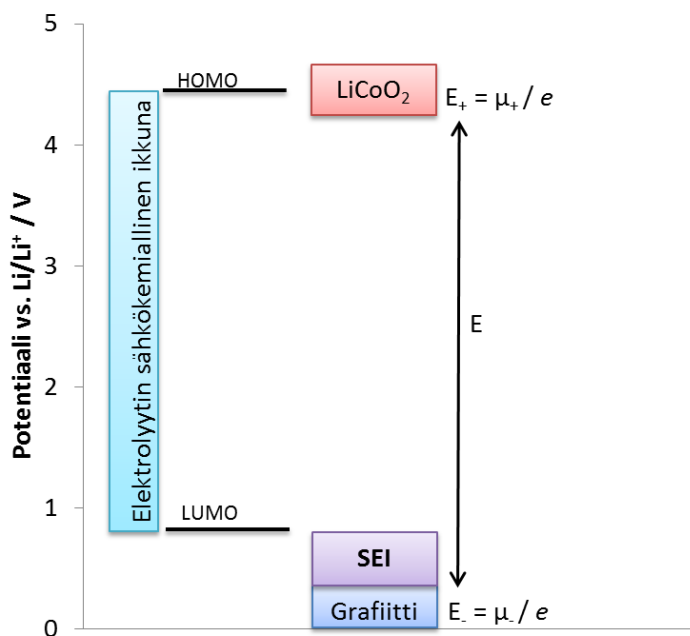
jossa E_+ on positiivielektroodin reaktion potentiaali, E_+^0 on reaktion standardipotentiaali, R on yleinen kaasuvakio, T on lämpötila, a_O on hapettuneen ja a_R pelkistyneen osaslajin aktiivisuus. Litiumioniakkujen tapauksessa Nernstin yhtälössä esiintyvien aktiivisuuskertoimien määrittäminen on kuitenkin hankalaa. Positiivi- ja negatiivielektroodin potentiaalierosta saadaan kennojännite.

Kennon teoreettinen energia suhteutetaan usein joko reagoivien aineiden massan tai tilavuuden mukaan, jolloin saadaan joko ominaisenergia (Wh/kg) tai energiatiheys (Wh/dm³), riippuen kummasta suureesta ollaan kiinnostuneita. Energiateheyden maksimoimiseksi tulee avoimen piirin jännite siis maksimoida. LiCoO₂ pelkistymisen tapahtuu noin potentiaalissa 4 V vs. Li/Li⁺ ja litiumin interkalaatioreaktio grafiittiin tapahtuu hyvin lähellä litiumin pelkistyspotentiaalia (0 V vs. Li/Li⁺), mikä lähes maksimoi avoimen piirin jännitteen. [1, 5] Systeemin jännitettä kuitenkin rajoittaa elektrolyytin ja elektrodien stabiilisuus [4].

Elektrolyytin stabiilisuusaluetta kutsutaan sähkökemialliseksi ikkunaksi. Nestemäiselle elektrolyyttille se on yhtä kuin liuotinmolekyylien korkeimman miehitetyn energiatilan (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) ja alimman miehittämättömän energiatilan (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) välinen energiaero. [4] Positiivielektroodin ja negatiivielektroodin hapetus- ja pelkistysreaktioiden energioiden tulee sijaita elektrolyytin HOMO:n ja LUMO:n välissä, jotta ei-toivottuja sivureaktioita ei tapahdu. [4, 6, 8] Jotta kennojännitettä ja siten akun energiasisältöä saataisiin kasvatettua, leveämmän sähkökemiallisen ikkunan mahdollistavien elektrolyyttien kehittäminen on litiumioniakku-tutkimuksessa tärkeä tutkimuskohde [4, 6, 16].

Hyvän elektrolyyttiliuoksen tulisi olla paitsi stabiili mahdollisimman leveällä potentiaalivälillä, myös ionisesti hyvin johtavaa, halpaa ja ympäristöystävällistä. Lisäksi elektrolyyttiliuoksella tulisi olla matala sulamispiste ja korkea kiehumispiste, jotta käyttö leveällä lämpötilavälillä olisi mahdollista ja turvallista. [6, 16, 21] Nykyisissä elektrolyyttiliuoksissa käytetään liuottimena erilaisia alkylyliarbonaatti-

seoksia ja litiumsuolana litiumheksafluorofosfaattia LiPF_6 . Alkyylikarbonaatti-seokset, kuten etyleenikarbonaatin ja dietyylikarbonaatin seokset, ovat stabiileja noin 4,5 V potentiaaliin vs. Li/Li^+ . Joillain seoksilla voidaan stabiilisuus säilyttää jopa yli 5 V potentiaaliin. Lisäksi niiden ioninjohtokyky on hyvä. Alhaisissa potentiaaleissa (alle 1,5 V vs. Li/Li^+) mikään tunnettu orgaaninen elektrolyytti ei kuitenkaan pysy stabiilina. [6] Grafiittielektrodin toimintapotentiaalissa (alle 0,2 V vs. Li/Li^+) elektrolyytti ei siis ole termodynaamisesti stabiili, vaan se pelkistyy. Samalla se kuitenkin muodostaa elektrodin pintaan passivoivan, niin sanotun SEI-kerroksen (*Solid Electrolyte Interface*). [4, 6, 8, 16] Muodostuva kerros, jonka läpi litiumionit pystyvät helposti diffundoitumaan, peittää elektrodin ja lopulta stabiloi sen estäen elektrolyytin pelkistysreaktiot tulevilla sykleillä, jolloin koko kennon sähkömotorinen voima saadaan hyödynnettyä [4, 12]. Kuvassa 2.2 on esitetty elektrolyytin stabiilisuusalue eli sähkökemiallinen ikkuna, litiumkobolttioksidin ja grafiitin hapetus-pelkistysreaktioiden potentiaalit sekä SEI-kerroksen muodostumispotentiaali.



Kuva 2.2 Elektrolyytin sähkökemiallinen ikkuna, sekä elektrodeilla tapahtuvien hapetus-pelkistysreaktioiden potentiaalit E_+ ja E_- . Elektrodien potentiaalierosta saadaan kennojännite E . Kuva mukaillen lähteestä [1].

Elektrolyytin kyky muodostaa SEI-kerros grafiitin pintaan on mahdollistanut grafiitin yleistymisen negatiivielektrodimateriaalina kaupallisissa litiumioniakuissa. Samalla tutkimuksen painopiste on siirtynyt negatiivielektrodimateriaaleista positiivielektrodimateriaaleihin, jotka rajoittavat kennon toimintaa jännitteen, kapasiteetin ja energian suhteen. [4, 6]

Kennon teoreettisesta energiasisällöstä ei käytännössä saada koskaan kaikkea hyödynnettyä. [2] Todellinen, reversiibeli energiasisältö saadaan laskettua reversiibelin kapasiteetin ja kennon jännitteen avulla. Ladattaessa tai purettaessa kennoa sen läpi kulkee virta I , jolloin kennojännite muuttuu avoimen virtapiirin jännitteestä kennon sisäisten vastusten ja yli potentiaalien vuoksi [8]:

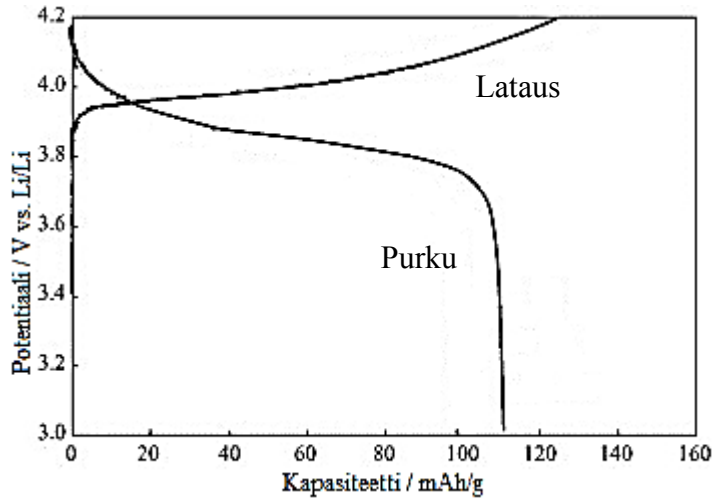
$$E_{purku} = E_{emf} - \eta(SOC, I) \quad (2.4)$$

$$E_{lataus} = E_{emf} + \eta(SOC, I) \quad (2.5)$$

joissa SOC on kennon latausaste (*state of charge*) ja η on yli potentiaali. Yli potentiaalitekijät voidaan vielä jakaa ohmisiin vastuksiin, varauksensiirto-reaktiosta aiheutuvaan yli potentiaaliin ja elektrodien konsentraatiopolarisaatiosta aiheutuvaan yli potentiaaliin [20]. Ohmiset vastukset ovat summa virrankerääjien, elektrodien sekä separaattorin aiheuttamista vastuksista. Kennon ominaiskapasiteetti C lasketaan tietyllä potentiaalivälillä siihen ladattavan tai siitä purettavan virran integraalina suhteutettuna aktiivisen aineen massa m [8]:

$$C = \frac{\int_0^t Idt}{m} \quad (2.6)$$

Kennon toimintaa voidaan analysoida esimerkiksi kuvaajalla, jossa on esitetty sen jännite kapasiteetin funktiona. Esimerkki tällaisesta kuvaajasta on annettu kuvassa 2.3.



Kuva 2.3. LiCoO_2 -positiivielektroodin ja Li-metallin muodostavan puolikennon potentiaali kapasiteetin funktiona. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [22].
© 2006 Elsevier Inc.

Coulombisella hyötysuhteella tarkoitetaan kennosta puretun kapasiteetin ja siihen ladatun kapasiteetin suhdetta. Hyötysuhdetta alentavat sekä reversiibelit että irreversiibelit kapasiteettihäviöt. Irreversiibelit kapasiteettihäviöt syntyvät sivureaktioista, kuten SEI-kerroksen muodostumisesta. [20] Toistuvilla sykleillä sivureaktiot laskevat kapasiteettia, ja kennon katsotaan olevansa sykli-ikänsä (*cycle life*) päässä, kun sen kapasiteetti laskee alle 80 % alkuperäisestä kapasiteetista. [8] Reversiibeilitä kapasiteettihäviötä puolestaan syntyy, kun käytetään korkeita virtoja. Korkeilla virroilla litiumionien diffuusio rajoittaa reaktionopeutta. Kun reaktio ei tapahdu tarpeeksi nopeasti, elektrodin potentiaali laskee ja saavuttaa määritellyn katkaisurajan liian aikaisin. Tällöin reaktio ei ehdi tapahtua loppuun saakka, ja saavutettava kapasiteetti pienenee. Tietyllä virralla saadun spesifisen kapasiteetin avulla voidaan laskea kennoon varastoitu energia ε , kun tiedetään lisäksi kennojännite E ajan funktiona [8]:

$$\varepsilon = C \cdot E(t) = \int_0^t I \cdot E(t) dt \quad (2.7)$$

Energiatiheyden lisäksi useita sovelluksia ajatellen on tärkeä tietää, kuinka nopeasti energia saadaan akusta hyödynnettyä. Purkuteho P tietyllä virralla saadaan virran ja jännitteen tulona [8]:

$$P = E_{purku} \cdot I = [E_{emf} - \eta(SOC, I)] \cdot I \quad (2.8)$$

jossa purun jännite on esitetty yhtälön (2.4) avulla. Koska purkujännite laskee kun virtaa kasvatetaan, siten myös saavutettava purkuteho pienenee. Siksi suurta tehoa tarvitsevilla sovelluksilla on tärkeää pyrkiä pienentämään systeemin ylipotentiaalia etenkin vastuksia pienentämällä. [8]

2.2 Litiumioniakun kehitys

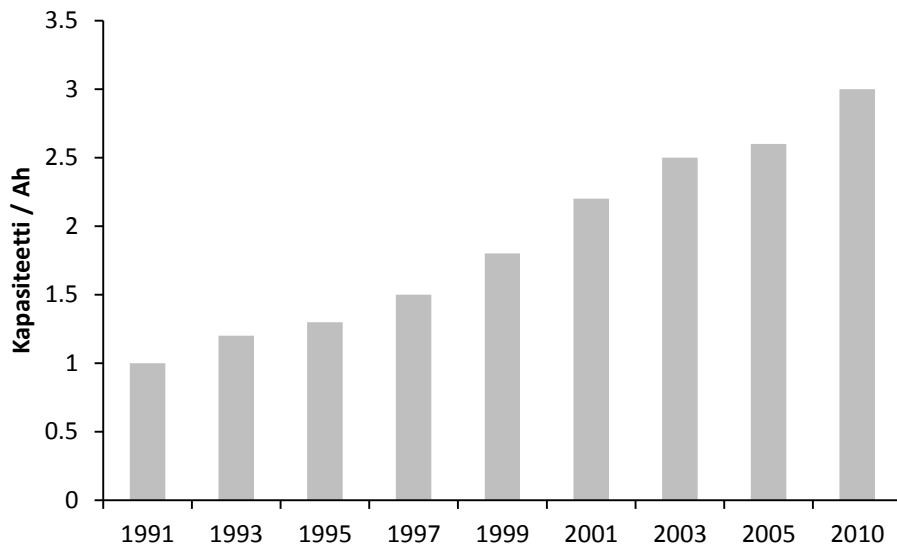
Litiumioniakkujen kehitys käynnistyi 1970-luvulla, kun interkalaatioreaktioiden havaittiin soveltuvan energian reversiibeliin varastointiin. Amerikkalainen suuryhtiö Exxon ehtikin kaupallistamaan litiumakun, jossa positiivielektrodina toimi kerrosrakenteinen titaanisulfidi (TiS_2) ja negatiivielektrodina metallinen litium. Pian kuitenkin selvisi, että metallisen litiumin käyttö johtaa useiden lataus- ja purkaus-syklien aikana litiumoksasten eli dendriittien (kuva 2.4) kasvamiseen litiummetallin pinnalle. Dendriitin kasvaminen negatiivielektrodilta positiivielektrodille johtaa kennon oikosulkuun ja mahdollisesti tulipaloon. Litiumelektrodi yritettiin korvata litiumalumiinielektrodilla, jolloin saatiin ensimmäinen varsinainen litiumioniakku, jossa litiumia oli ainoastaan ionisessa muodossa. Tämä negatiivielektrodi kuitenkin kärsi nopeasti laskevasta kapasiteetista, eikä siitä koskaan tullut kaupallisesti merkittävää. [3, 21, 23]



Kuva 2.4. Litiumdendriitti. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [24].
© 1976 Elsevier Inc.

Nykyaikaisen litiumioniakun teknologia kehitettiin 1980-luvun alkupuolella. Vuonna 1980 J.B. Goodenough patentoi uuden interkalaatioon perustuvan positiivielektroodin, litiumkobolttioksidin LiCoO_2 . Materiaalin avulla akusta saatiin noin 4 V jännite ja se oli huomattavasti stabiilimpi kuin TiS_2 :in perustuva positiivielektrodi. Samoihin aikoihin havaittiin myös hiilen kyky ottaa vastaan litiumioneja, ja 1990-luvun alussa SONY sai ensimmäisen hiileen ja litiumkobolttioksidiin perustuvan litiumioniakun kaupallistettua. [3, 6, 7, 21, 23]

Yleisesti litiumioniakkujen kehitykseen on kaksi lähtökohtaa: joko pyritään parantelemaan kennon suorituskykyä optimoimalla sen rakennetta, tai kehittämään parempia materiaaleja eli muutetaan akun kemialla. Kehittämisellä pyritään parantamaan akun energiatiheyttä, tehotiheyttä, kestävyyttä ja turvallisuutta sekä alentamaan hintaa. [1] Kaupallisten litiumioniakkujen kehittämisessä on turvauduttu lähinnä kennon rakenteen paranteluun ja optimointiin: suurin osa kaupallisista litiumioniakuista perustuu edelleen 1990-luvulla kaupallistettuun litiumkobolttioksiidiin ja grafiittiin. [1, 7] Runsaan kahdenkymmenen vuoden aikana LiCoO_2/C -akun energiatiheys on saatu yli kolminkertaistettua [7]. Kuvassa 2.5 on esitetty 18650-tyyppisen LiCoO_2/C -sylinteriakun (18 x 65 mm) energiatheyden kehitys vuodesta 1991 vuoteen 2010. Nykyisin 18650-tyyppisellä kennolla on ylitetty jo 3,0 Ah raja [3, 8].

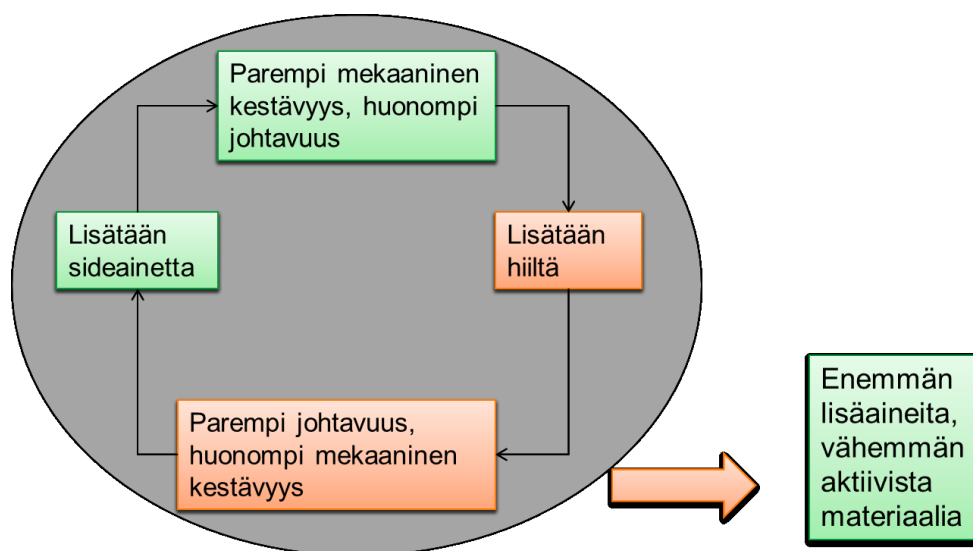


Kuva 2.5. 18650 tyyppisen LiCoO_2/C -akun kapasiteetin kehitys vuodesta 1991 vuoteen 2010. Mukaillen lähteistä [3, 7, 8].

2.2.1 Akun ominaisuuksien optimointi

Optimoimalla rakennetta ja erilaisia valmistusparametreja voidaan akun suorituskykyä kasvattaa huomattavasti, kuten kuvasta 2.5 voidaan nähdä. Akun ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä on kuitenkin lukuisia ja näiden vaikutus on usein monisyinen. Tämä tekee optimoinnista monimutkaisen prosessin, johon lisäksi vaikuttaa akun kaavailtu sovelluskohde: jos halutaan tehokas akku, joudutaan energiatiheudesta usein tinkimään. Lisäksi joissakin sovelluksissa voi olla hyödyllisempää saada ominaisenergia eli energia painoyksikköä kohti maksimoitua, ja toisissa tärkeämpää on akun absoluuttinen koko, jolloin energiatihyyttä pyritään kasvattamaan. Yleisesti akun suorituskykyä voidaan parantaa kasvattamalla aktiivisen aineen suhteellista määrää akussa, alentamalla kennon vastuksia sekä mahdollisuuksien mukaan estämällä erilaiset sivureaktiot. Myös partikkelikoko vaikuttaa kennon toimintaan merkittävästi. [1]

Kaupallisten litiumioniakkujen massasta on elektrodien osuus suunnilleen kaksi kolmasosaa ja loppuosuus koostuu separaattorin, elektrolyytin ja akun kuoren massoista. [20, 23] Aktiivisen aineen määrän suhteellista osuutta voidaan siis kasvattaa joko kasvattamalla elektrodien paksuutta, vähentämällä lisäaineiden määrää tai keventämällä muita osia. Lisäaineiden määrä tulee kuitenkin optimoida tarkkaan, sillä jos hiiltä ei ole elektrodilla tarpeeksi, sen johtavuusominaisuudet kärsivät. Lisäksi on mahdollista, että osa aktiivisesta materiaalista ei ole lainkaan sähköisessä kontaktissa virrankerääjään, mikä laskee saavutettavaa kapasiteettia. [7, 23, 25] Sideaineen liian pieni määrä puolestaan johtaa huonoon mekaaniseen kestävyys, jolloin elektrodimateriaalia lohkeilee ja irtoa virrankerääjältä. Toisaalta liian suuret sideainepitoisuudet voivat heikentää komposiittielektrodin suorituskykyä muun muassa huonon johtokyvyn vuoksi. [1, 7, 23, 26, 27] Hiilen ja sideaineen määrän keskinäinen riippuvuus johtaa helposti tilanteeseen, jossa molempien pitoisuus elektrodissa on liian suuri, jolloin elektrodin ominaisenergia kärsii. [7, 26] Tämä oravanpyörä on esitetty kuvassa 2.6.



Kuva 2.6. Hiilen ja sideaineen keskinäinen riippuvuus.

Muita osia voidaan keventää mm. materiaalivalinnoilla, minkä vuoksi akkujen kotelot ovat nykyisin teräksen sijasta alumiinia. [20] Myös elektrodin pinnoitus-

paksuutta kasvattamalla voidaan luonnollisesti kasvattaa aktiivisen materiaalin massan suhdetta muiden osien massaan, mutta samalla heikennetään akun suorituskykyä suurilla virroilla. Tämä johtuu litiumionien diffuusion hitaudesta elektrodin huokosissa; paksummassa elektrodissa litiumionit kulkevat pidemmän matkan huokosissa kuin ohuessa elektrodissa. [28]

Hiilen määrän lisäksi johtavuuteen vaikuttavat kontaktit partikkeleiden välillä. Kontakteja voidaan parantaa kalanteroimalla, eli puristamalla elektrodia. Samalla kasvatetaan elektrodin tiheyttä, mikä taas nostaa tilavuudellista energiatihelyttä. [26, 28] Toisaalta voimakas kalanterointi voi puristaa elektrodia kasaan ja pienentää sen huokoisuutta. Huokoisuuden pienentäminen laskee elektrodin suorituskykyä, etenkin suurilla virroilla, kun reaktiossa kuluu litiumioneja nopeammin kuin mitä huokosiin ehtii niitä diffuusion ja migraation avulla kulkeutua. [23, 26-29]

Pienentämällä partikkelikokoa esimerkiksi mikrometri-luokasta nanotasolle saavutetaan monia etuja. Ensinnäkin, litiumionien diffuusiomatka partikkeleissa pienenee. Diffuusiota kiinteässä materiaalissa voidaan kuvata ns. karakteristisen diffuusioajan avulla, mikä saadaan diffuusiomatkan ja diffuusiokertoimen suhteesta [30]:

$$\tau = \frac{L^2}{D} \quad (2.9)$$

jossa τ on karakteristinen diffuusioaika, L diffuusiomatka ja D on litiumionin kemiallinen diffuusiokerroin elektrodimateriaalissa. Karakteristinen diffuusioaika pienenee toisessa potenssissa diffuusiomatkahan nähden: lyhentämällä diffuusiomatkaa esimerkiksi sadasosaan alkuperäisestä, saadaan diffuusioaika pienemään kymmenestuhannesosaan alkuperäisestä. [30] Toiseksi, koska pienemmillä partikkeleilla on suhteessa suurempi pinta-ala, saavutettava litiumionien kokonaisvuo kasvaa. Lisäksi pinta-alan kasvu pienentää todellista virrantiheyttä, jolloin suurista virroista johtuvat kapasiteettihäviöt ja vastukset pienenevät. Näistä ilmiöistä johtuen nanopartikkelit suoriutuvat paremmin suurista virrantiheyksistä vaativissa olosuhteissa. Partikkelikoon pienentäminen nanokokoon kasvattaa myös reaktiivisuutta. Kun reaktiivisuus kasvaa, voidaan hyödyntää reaktioita, jotka ovat

muuten liian hitaita. Lisäksi nanokokoiset partikkelit kestävät interkalaatioreaktion aikaisia tilavuuden muutoksia paremmin kuin suuremmat partikkelit, mikä voi kasvattaa akkujen elinikää. Nämä seikat voivat mahdollistaa uusien materiaalien käyttämisen elektrodimateriaaleina ja parantaa aiempien materiaalien suorituskkyä merkittävästi. [1, 19, 23, 30]

Nanopartikkeleilla on kuitenkin myös suorituskkyä heikentäviä ominaisuuksia. Kasvava pinta-ala ja lisääntyvä reaktiivisuus voivat johtaa haitallisiin sivureaktioihin, mikä voi aiheuttaa itsepurkautumista, alentaa akun elinikää ja huonontaa suorituskkyä. [19] Partikkelikoon pienentyessä aktiivisen materiaalin tiheys (ns. *tap density*) laskee, jolloin saavutettava energiatiheys pienenee. [1, 19] Lisäksi nanopartikkelien synteesi voi olla hankalaa, mikä nostaa materiaalikustannuksia ja lopulta akun hintaa. [3, 19, 23] Jälleen lähinnä sovelluskohteesta riippuu, halutaanko käyttää pienempiä partikkeleita, jolloin akuista saadaan enemmän tehoa, vai halutaanko energiatiheys maksimoida ja hinta minimoida käyttämällä suurempia, mikrokokoluokan partikkeleita.

Vaikka LiCoO_2 /grafiitti-kennon teoreettisesta energiasisällöstä on tällä hetkellä hyödynnetty vain murto-osa [3], ei rakennetta optimoimalla kuitenkaan voida ikuisuuksiin kasvattaa saavutettavaa energiatihyyttä. Myös uusia akkumateriaaleja on kehitettävä, jotta akkujen kehitys pysyy sitä hyödyntävän teknologian kehityksen perässä. [1, 8]

2.2.2 Akkumateriaalien kehitys

Akkumateriaalien kehityksellä pyritään usein kasvattamaan akulla saavutettavaa energia- ja tehotihyyttä. Litiumioniakkujen tapauksessa tavoitteena pidetään energiatihyyden kasvattamista tasolle, jolla sähköauton käyttösäde kasvaa lähemmäs polttomootorilla ja bensiinillä saavutettavaa auton käyttösädettä. [4, 8, 31] Käytännössä tämä tarkoittaa, että entistä pienempään tilavuuteen on varastoitu entistä enemmän energiaa. Vaikka tämä toisaalta tarkoittaa kevyempiä akkuja, voi kohonnut

energiatiheys muodostaa myös kohonneen riskin suuren mittakaavan energian-varastoinnissa. [1, 32] Kun litiumioniakkuja käytetään sovelluskohteissa, joissa tarvitaan paljon energiaa ihmisten läheisyydessä, kuten lentokoneissa ja autoissa, on turvallisuuskäsitteitä erityisen tärkeitä. Litiumioniakkujen turvallisuus nousikin vuoden 2013 keväällä uutisotsikoihin kansainvälisellä tasolla, kun akut aiheuttivat useita tulipaloja ja vaaratilanteita Boeing 787 Dreamliner-lentokoneissa. [9, 11] Dreamliner-lentokoneet on suunniteltu aiempia malleja polttoainetehokkaammiksi, minkä vuoksi niissä hyödynnetään litiumioniakkujen keveyttä. [10] Huippuunsa energialtaan viritetyt akut yhdessä palovaarallisten elektrolyyttiliuosten kanssa suljetuissa tiloissa ovat kuitenkin pahimmillaan hengenvaarallisia. [33, 34] Turvallisuusriskit liittyvät suurilta osin lämmön kehitykseen akussa siinä määrin, että elektrolyytti syttyy palamaan. [32, 35]

Lämpöä akussa voi kehittyä paitsi akun ohmisten vastusten vuoksi normaalikäytössä ja etenkin suurilla virroilla, myös erilaisissa vikatilanteissa, kuten akkua ylliladattaessa tai sen joutuessa oikosulkuun. [32, 35] Tällä hetkellä akkumarkkinoita hallitsevasta litiumkobolttioksidista LiCoO_2 voidaan litiumioneja poistaa ainoastaan 50 %, eli elektrodi voidaan ladata vain 50 % latausasteeseen ilman, että materiaali muuttuu epästabiiliksi. [36] Yllilataaminen johtaa hapen vapautumiseen materiaalista ja lopulta kennon tuhoutumiseen. [1, 35] Samalla vapautuu lämpöä, mikä voi johtaa pahimmassa tapauksessa ketjureaktiomaiseen lämpökarkaukseen (*thermal runaway*). [3, 32-35] Oikosulku puolestaan syntyy, jos positiivi- ja negatiivielektrodi ovat sähköisessä kontaktissa toisiinsa. Tilanne voi syntyä esimerkiksi naulan lävistäessä akun, mutta oikosulku voi syntyä myös litiumdendriitin kasvaessa negatiivielektrodilta positiivielektrodille. [8, 32, 37] Dendriitti, eli saostuneen litiumin muodostama oksamainen rakenne syntyy, kun litiummetallia käytetään negatiivielektrodina, jolloin metallista litiumia saostuu jokaisella latauskerralla elektrodin pinnalle. [3] Dendriitti voi syntyä myös, kun käytetään grafiittia negatiivielektrodina, sillä litiumin interkalaatioreaktio grafiittiin tapahtuu lähellä litiumin pelkistymispotentiaalia. [14] Etenkin suurilla virroilla ladattaessa grafiittielektrodi voi ylipolarisoitua siinä määrin, että potentiaali elektrodin pinnalla laskee alle litiumin pelkistymispotentiaalin. Tämä johtaa litiumin saostumiseen, pidempään jatkuessa

dendriitin kasvuun ja lopulta oikosulkuun. [8] Oikosulussa virrantiheys akussa kasvaa hyvin suureksi, mikä puolestaan synnyttää enemmän lämpöä. [35]

Koska litiumioniakkuihin soveltuvia paloturvallisia elektrolyyttiliuoksia ei tunneta, on turvallisuutta parannettava ensisijaisesti muista näkökohdista kuin elektrolyytistä. Yksi mahdollinen ratkaisu on käyttää turvallisuutta parantavia lisäaineita, kuten palonestoaineita tai ylilataamisen estäviä lisäaineita elektrolyytissä. [1, 32] Lisäaineet kuitenkin laskevat energiatheyttä, kasvattavat jo ennestään korkeita valmistuskustannuksia eikä niiden käyttäminen usein poista itse ongelmaa täysin. Parempi keino turvallisuuden parantamiseen on termisesti stabiilimpien elektrodien käyttö.

Akkuvalmistajilla on paine kehittää litiumioniakkuja paitsi turvallisemmiksi, myös energia- ja tehoteheydeltään paremmiksi sekä pidentää niiden käyttöikää ja käyttövarmuutta. Siksi etenkin litiumkobolttioksidin korvaavia materiaaleja on tutkittu laajasti litiumkobolttioksidiin liittyvien turvallisuusongelmien sekä koboltin korkean hinnan ja ympäristön kuormittavuuden vuoksi. Yhtälö on kuitenkin hankala. Usein esimerkiksi turvallisuuden lisääminen akussa laskee saavutettavaa energiatheyttä, minkä vuoksi akkukehityksessä onkin haettava tyydyttävä kompromissi erilaisten haluttujen ominaisuuksien, esimerkiksi juuri energia- ja tehoteheyden lisäämisen ja turvallisuuden lisäämisen väliltä. [1] Vaikuttaakin siltä, että litiumioniakkujen kehitystrendi johtaa hyvin spesifisiin akkusovelluksiin, joissa hyödynnetään eri materiaalien erilaisia ominaisuuksia. Tällaisia sovelluksia voivat olla esimerkiksi akut varavoimanlähteinä sähkökatkosten sattuessa, jolloin kriittisiä tekijöitä akkutyypin valinnassa energiatheyden sijaan ovat pitkäikäisyys, luotettavuus ja kertainvestoinnin suuruus. [3]

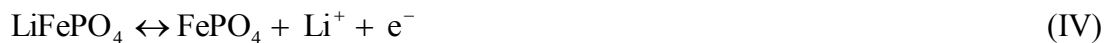
Kobolttia on yritetty korvata mm. mangaani-, nikkeli- ja rautapohjaisilla yhdisteillä sekä näiden seoksilla. Esimerkiksi LiMn_2O_4 (LMO) perustuva akku on termisesti stabiilimpi ja mangaanin halvan hinnan vuoksi edullisempi kuin LiCoO_2 . Materiaalien reaktiopotentiaali on samaa luokkaa, mutta kapasiteetissa mangaanioksidi häviää kobolttioksidille. [23, 38] Lisäksi mangaanin disproportionaation vuoksi akun käyttöikä on huono. Etenkin korkeammissa lämpötiloissa mangaani reagoi reaktioyhtälön (III) mukaisesti:



jolloin Mn^{2+} liukenee positiivielektrodilta. [1, 38] Elektrolyytissä oleva mangaani saostuu alhaisemmassa potentiaalissa olevalle elektrodille, mikä johtaa merkittävään kapasiteetin laskuun ja negatiivielektrodin SEI-kerroksen myrkyttymiseen toistuvilla lataus-purkaussykleillä. [15]

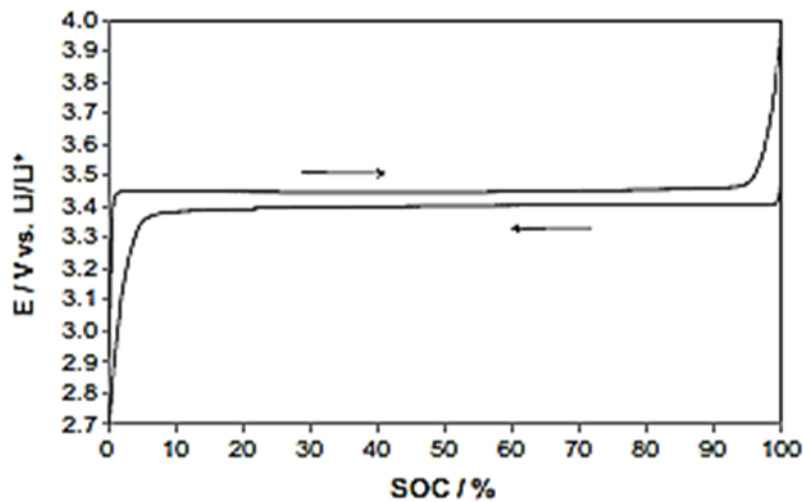
Myös koboltin korvaaminen osittain on mahdollista, kuten yhdisteessä $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC). Kallista ja myrkyllistä kobolttia tarvitaan vähemmän, ja materiaalilla saavutetaan korkeampi kapasiteetti sekä huomattavasti parempi terminen stabiilisuus, mikä parantaa akun käyttöturvallisuutta. [1] Tämäkin materiaali kärsii kuitenkin kapasiteetin laskusta sekä huonosta suorituskyvystä suurilla virrantiheyksillä. Ongelmia on yritetty korjata mm. kehittämällä synteesi-menetelmiä tai seostamalla kidehilaan myös muita atomeja, kuten zirkoniumia, minkä on havaittu parantavan sykli-ikää. [39-43]

Koska oksiditeyppisillä yhdisteillä on havaittu ongelmia sekä stabiilisuuden että turvallisuuden suhteen, on vaihtoehtoiseksi materiaalityypiksi ehdotettu fosfaattipohjaisia yhdisteitä. Erityisesti litiumrautafosfaatti LiFePO_4 (LFP) on havaittu erinomaiseksi positiivielektrodimateriaaliksi sen hyvän kapasiteetin, halvan hinnan, ympäristöystävällisyyden sekä yliveraisen turvallisuuden vuoksi. [1, 36] Kapasiteetti on parempi kuin litiumkobolttioksidilla, sillä litiumrautafosfaatista voidaan poistaa kaikki litium ilman, että materiaalin stabiilisuus kärsii. [44, 45] Litiumrautafosfaatin reaktio on muotoa [46]:



Reaktion teoreettiseksi kapasiteetiksi saadaan 170 mAh/g, ja reaktio tapahtuu potentiaalissa 3,45 V (vs. Li/Li^+). [1] Koska reaktiossa litiumrautafosfaattifaasi muuttuu rautafosfaattifaasiksi, sen potentiaali ei muutu latausasteen funktiona niin kauan kuin sekä LiFePO_4 että FePO_4 -faaseja on jäljellä (kuva 2.7). Tämä voidaan selittää esimerkiksi Nernstin yhtälön (2.3) avulla: Aluksi elektrodissa on vain toista faasia, esim. LiFePO_4 , ja kun elektrodia ladataan, muuttuu yhtälössä esiintyvä aktiivisuuksien suhde voimakkaasti. Lopulta saavutetaan raja, jossa FePO_4 on tarpeeksi ja se muodostaa oman faasinsa; koska puhtaan faasin aktiivisuus on

määritelmän mukaan yksi, ei aktiivisuuksien suhde muutu ja potentiaali pysyy vakiona.



Kuva 2.7. LiFePO_4 :n potentiaalin muutos latausasteen (SOC, *state of charge*) funktiona. Ladattaessa LFP:stä poistuu litiumia, mutta potentiaali pysyy muuttumattomana faasitransition vuoksi. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [47].
© 2013 Elsevier.

Litiumrautafosfaatin reaktion alhaisempi potentiaali verrattuna litiumkobolttioksidiin tarkoittaa kuitenkin sitä, että elektrolyyttiliuoksen koko kemiallista ikkunaa ei hyödynnetä, jolloin saavutettava kapasiteetin lisäys ei johda suurempaan energiatiheuteen. [48] Toisaalta tällöin ollaan kauempana elektrolyytin hapetuspotentiaalista, mikä osaltaan vähentää turvallisuusriskiä. Fosfaattiryhmässä $-\text{PO}_4$ hapen ja fosfaatin välinen sidos on hyvin vahva, mikä tekee materiaalista hyvin stabiilin ja lämmönkestävän. Se säilyy stabiilina latausasteesta huolimatta $350\text{ }^\circ\text{C}$ asti, kun LiCoO_2 reagoi eksotermisesti jo noin $200\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. [46, 49]

LFP on materiaalina lisäksi melko inerttiä, sillä sen sivureaktiot elektrolyytin kanssa alkavat vasta noin $85\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. [44] Litiumin interkalaatioreaktio on hyvin reversiibeli, sillä hilan tilavuus muuttuu noin 7 % ladatun ja puretun muodon välillä. Kehitystyön alkuvaiheessa litiumrautafosfaatista ei saatu hyödynnettyä kuin 60 %

sen teoreettisesta kapasiteetista. Lisäksi se kärsi huonosta sähkökemiallisesta suorituskyvystä, osin sen eristävän luonteen ja osin litiumionien hitaan diffuusion johdosta. [46] Koska materiaalissa raudan eri hapetusasteet ovat eri faaseissa, ei materiaaliin synny sekavalensseja ja materiaalin johtokyky on huono. [50] Materiaalin johtokykyä on onnistuttu parantamaan päällystämällä partikkelit hiilellä sekä pienentämällä partikkelikokoa. [19, 29] Partikkelikoon pienentäminen nanoskaalaan on luonnollisesti nopeuttanut litiumionien diffuusiota rautafosfaatissa, mikä on parantanut rautafosfaatin suorituskkyä suurilla virroilla. [3, 19] Nykyisin teoreettinen kapasiteetti saadaan lähes kokonaan hyödynnettyä pienillä virroilla ja materiaalin suorituskky on hyvä myös suurilla virroilla, mahdollistaen sen käytön tehosovelluksissa. [19, 48]

Koska hiilen lisääminen ja partikkelikoon alentaminen laskee materiaalin tiheyttä, joka on jo ennestään alhaisempi kuin esimerkiksi litiumkoolttioksidilla, on litiumrautafosfaatilla saavutettava energiatiheys melko huono. [3, 48] Tämä rajaakin materiaalin käyttöä energiatihetskriittisistä sovelluksista kuten kannettavasta elektrooniikasta ja autoista lähinnä suurta tehoa, turvallisuutta ja stabiilisuutta vaativiin sovelluksiin, kuten busseihin ja varavoimanlähteiksi. [1, 3]

3 Litiumtitanaatti elektrodimateriaalina

Litiumioniakkujen kaupallistamisen jälkeen negatiivielektrodina on käytetty grafiittia sen kohtuullisen kapasiteetin ja alhaisen litiumin interkalaatiopotentiaalin vuoksi, mikä maksimoi akulla saavutettavan käyttöjännitteen. Grafiitin käyttö kuitenkin rajoittaa litiumioniakkujen kestävyyttä ja sen käyttöön liittyy turvallisuusriskejä. [15, 33]

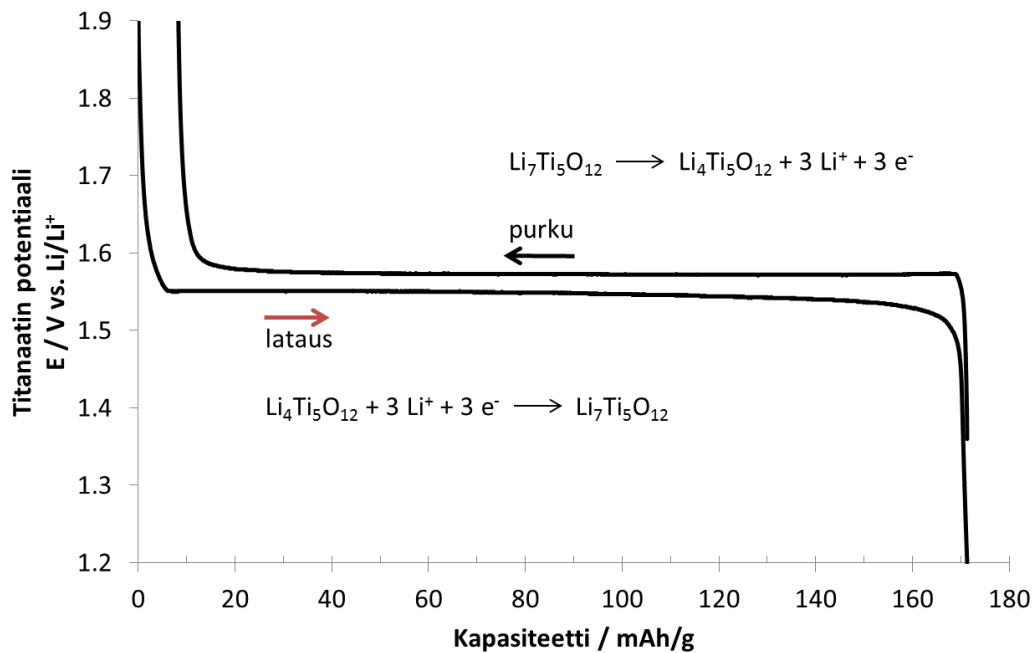
Kuten luvussa 2.2.2 kerrottiin, myös grafiitin pinnalle voi kasvaa dendriittejä, jos grafiitin pinta ylipolarisoituu alle 0 V latauksen aikana, mikä on iso turvallisuusriski

ja rajaa materiaalin käyttömahdollisuuksia korkean tehon sovelluksissa. [51] Grafiitin pinnalle muodostuva SEI-kerros toisaalta näennäisesti stabiloi elektrodin mahdollistaen sen käytön ylipäättään, mutta toisaalta sen muodostuminen kuluttaa litiumioneja akusta. Grafiitin tilavuus kasvaa n. 10 % tyhjän ja täyden muodon välillä [23], mikä aiheuttaa SEI-kerroksen osittaisen rikkoutumisen jokaisella lataus-purkusyklillä. Rikkoutunut kerros uusiutuu joka syklillä, mikä kuluttaa litiumioneja akusta ja aiheuttaa kapasiteetin laskua toistuvilla lataus- ja purkusykleillä. [4, 23, 51]

Grafiitin korvaajaksi on ehdotettu tinaa tai piitä niiden yliverntaisen kapasiteetin vuoksi. Tinalla saavutetaan noin 990 mAh/g ja piillä noin 4000 mAh/g teoreettinen kapasiteetti, kun grafiittia käytettäessä joudutaan tyytymään 372 mAh/g kapasiteettiin. Piin ja tinan tilavuus kuitenkin kasvaa moninkertaiseksi litiumin interkalaatioreaktion seurauksena, mikä johtaa elektrodin huonoon mekaaniseen kestävyYTEEN ja kapasiteetin romahtamiseen jo muutamilla lataus- purkaussykleillä. [1, 36] Ratkaisuja näihin ongelmiin tutkitaan intensiivisesti, ja joitain lupaavia tuloksia on jo esitetty kirjallisuudessa [52], mutta tällä hetkellä toimivampi vaihtoehto grafiitin korvaajaksi on litiumtitanaatti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). LTO voi vastaanottaa kolme litiumionia potentiaalissa 1,55 V vs. Li/Li^+ [51, 53]:



Rautafosfaatin tavoin litiumtitanaatin reaktio on tyypillinen kaksifaasireaktio, joten potentiaali pysyy stabiilina lähes koko elektrodin latauksen ajan. Yleensä litiumtitanaattia ladataan ja puretaan noin 1,0 V - 2,0 V potentiaalivälillä, jolloin reaktiossa saavutetaan grafiittiin verrattaessa melko alhainen 175 mAh/g potentiaali. [15] Kuvassa 3.1 on esitetty tyypillinen litiumtitanaatin lataus-purkauskäyrä. Koska reaktion kapasiteetti on alhaisempi ja reaktiopotentiaali korkeampi kuin grafiitilla, ei LTO-elektrodilla saavuteta grafiittiin verrattavaa energiatihyyttä. [19, 54] Energiatihyyttä lukuun ottamatta litiumtitanaatilla on monia hyödyllisiä ominaisuuksia verrattuna grafiittiin. Sillä saavutetaan yliverntainen stabiilisuus ja turvallisuus, hyvä suorituskyky myös korkeilla virroilla sekä mahdollisuus lataamiseen myös alhaisissa lämpötiloissa. [37] Näiden ominaisuuksien vuoksi litiumtitanaatti on lupaava negatiivielektrodimateriaali litiumioniakku-sovelluksiin, joissa turvallisuus ja toimintavarmuus ovat energiatihyyttä tärkeämpiä. [15]



Kuva 3.1. Litiumtitanaattielektrodin lataus-purkukäyrä. Akkua ladataan, kun litiumtitanaatti ottaa vastaan litiumioneja, ja sitä puretaan, kun litiumtitanaatti luovuttaa litiumioneja.

3.1 Stabiilisuus

Litiumtitanaattielektrodin korkea stabiilisuus perustuu äärimmäisen pieneen tilavuuden muutokseen ladatun ja puretun muodon välillä. Koska tilavuus muuttuu alle 0,1 % ei akun lataaminen tai purkaminen aiheuta mekaanista jännitystä elektrodiin, jolloin elektrodirakenne pysyy hyvin vakaana, kapasiteetti ei juuri laske ja akun elinikä paranee. [1, 15, 51] Takami *et al.* tutkimuksessa [55] LTO/LMO-akun kapasiteetti laski ainoastaan 5 % 30 000 10 C virralla tehdyn lataus-purkaussyklin aikana, ja mittausten perusteella he ennustivat akun kestävän jopa 200 000 sykliä. Hu *et al.* [56] raportoivat kapasiteetin laskeneen 8 % 5000 syklin jälkeen. Jansen *et al.* [33] puolestaan saavuttivat 117 000 sykliä LTO/LCO-akulla, tosin operoimalla akkua hyvin pienellä latausastevälillä simuloidessaan akun käyttöä hybridi-autossa.

Koska reaktio tapahtuu korkeammassa potentiaalissa, pysyy elektrolyytti stabiilina eikä SEI-kerrosta muodostu. [1] SEI-kerroksen puuttuminen parantaa myös akun elinikää, sillä kaikki sivureaktiot kuluttavat litiumioneja akusta, mikä puolestaan laskee kapasiteettia. SEI-kerroksen puuttuminen voi olla myös välillisesti akun elinikää parantava tekijä. Belharouak *et al.* [15] vertailivat grafiitin ja LTO:n suorituskykyä, kun positiivielektrodina käytettiin LiMn_2O_4 -elektrodia. Kuten edellisessä luvussa todettiin, LiMn_2O_4 -elektrodin suorituskyky kärsii mangaanin disproportionaatioreaktiosta, jonka seurauksena mangaania saostuu negatiivielektrodille. Jos negatiivielektrodina on grafiitti, myrkyttää saostuva mangaani SEI-kerroksen, ja kapasiteetti laskee nopeasti. Koska titanaatilla vastaavaa kerrosta ei muodostu, ei mangaanin saostuminen vaikuta yhtä paljon kennon toimintaan. [15] Käytännössä LTO-elektrodilla saavutettava sykli-ikä ja stabiilisuus mahdollistaa sen käytön vastaelektrodina tutkittaessa muiden akkumateriaalien stabiilisuutta. [38]

LTO on myös termisesti stabiilimpi kuin grafiitti. Grafiitti reagoi eksotermisesti jo noin 100 °C lämpötilassa, kun litiumtitanaatti pysyy stabiilina 130 °C asti. Grafiitin eksoterminen reaktio alkaa SEI-kerroksen hajoamisella, jolloin lämmön lisäksi vapautuu palovaarallisia kaasuja, kuten vetyä, etaania, eteeniä ja metaania. Myös vapautunut lämpömäärä on paljon pienempi, kun käytetään litiumtitanaattia. Turvallisuutta lisää myös litiumtitanaatin korkeampi toimintapotentiaali, mikä estää litiumionien saostumisen metalliseksi litiumiksi korkeita virtoja tai pulssimaisia virtapiikkejä käytettäessä. [15, 33]

Vaikka litiumtitanaatilla ei ole SEI-kerrosta joka voisi hajota lämmitettäessä, on elektrodin havaittu muodostavan kaasuja hiljalleen etenkin suuremmissa akuissa. [3] Kaasun muodostus paisuttaa akkua, mikä johtaa kapasiteetin laskuun, toiminnan epästabiilisuuteen sekä mahdollisesti akkupakan rikkoontumiseen. [57, 58] Kaasun muodostuksen syystä sekä muodostuvien kaasujen kemiallisesta koostumuksesta on kuitenkin ristiriitaista tietoa. Wu *et al.* [59] tutkivat LTO-NMC-akkujen kaasunkehitystä säilyttämällä niitä korotetussa lämpötilassa. Yksi syy kaasujen muodostukseen oli heidän mukaansa vesijäämien reaktio elektrolyytin litiumsuolan, LiPF_6 :n kanssa. Muodostuva POF_3 katalysoi karbonaattien pelkistystä, jolloin syntyy mm. hiilidioksidikaasua. Belharouak *et al.* [58] tekivät samankaltaisen kokeen LTO-

LMO-akuilla. Heidän mukaansa kaasunmuodostus johtui myös pääosin vesijäämistä kennossa, mikä johtaa PF_5 :n muodostumiseen. PF_5 on vahva Lewisin happo, joka katalysoi elektrolyytin hajoamisreaktioita. Toisin kuin Wu *et al.* raportoivat, Belharouak *et al.* mukaan kehittynyt kaasu koostui pääosin vedystä.

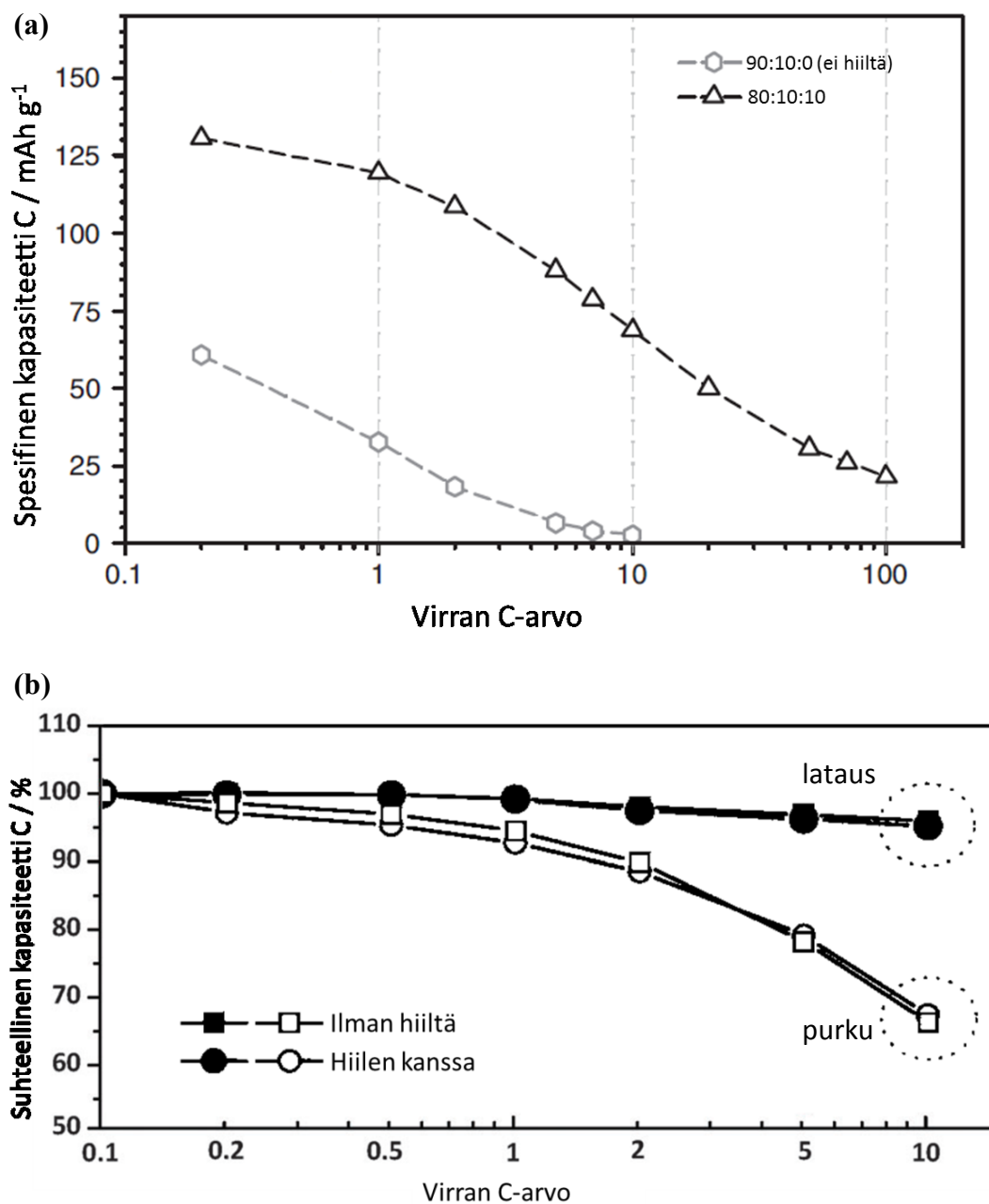
He *et al.* [57] mukaan elektrolyytin litiumsuola LiPF_6 ei liity kaasunmuodostukseen millään tavalla. Heidän tutkimuksensa mukaan LTO muodostaa kaasuja myös pelkissä elektrolyyttiliuottimissa ilman litiumsuolan LiPF_6 läsnäoloa. Heidän mukaansa kaasua muodostuu, kun LTO:n ohut pintakerros reagoi alkyylis-karbonaattien kanssa, jolloin muodostuu vetyä, hiilidioksidia sekä hiilimonoksidia. Samalla LTO:n pinta luovuttaa Li^+ - ja O^{2-} -ioneja, muuttuen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:sta TiO_2 :ksi. Toisin kuin grafiitin SEI-kerroksen muodostus, joka on nopea sähkökemiallinen pelkistysreaktio, LTO:n pintareaktio on hidas, mistä johtuu pikkuhiljaa tapahtuva kaasun muodostus. Heidän mukaansa päällystämällä partikkeli synteesivaiheessa hiilellä voidaan hiljalleen tapahtuva pintareaktio estää. Myös Borgel *et al.* [60] ja Dedryvere *et al.* [61] raportoivat litiumtitanaattielektrodin reagoivan elektrolyyttiliuoksen kanssa. Ehdotus pintareaktiosta on kuitenkin radikaali, sillä yleisesti litiumtitanaatin on ajateltu olevan ns. SEI-vapaa ja hyvin stabiili.

LTO-elektrodin ja kaasunmuodostuksen syistä ja seurauksista on kirjallisuudessa hyvin ristiriitaista tietoa. On selvää, että kaasunmuodostusta tulee tutkia tarkemmin, jotta sen tarkka mekanismi selviää varmuudella ja kaasunmuodostuksen syihin voidaan etsiä ratkaisuja. Ennen kuin kaasunmuodostuksesta päästään tavalla tai toisella eroon, ei LTO-negatiivielektrodilla toimivia suuren mittakaavan akkuja varmaankaan nähdä markkinoilla merkittävässä määrin.

3.2 Suorituskyky suurilla virroilla

Litiumtitanaatin sähkönjohtavuus muodossa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ on hyvin alhainen, $\sigma = 10^{-13}$ S/cm [62]. Myös eri menetelmillä mitatut litiumin diffuusiokertoimet materiaalissa ovat hyvin alhaisia, minkä vuoksi litiumtitanaatin suorituskykyä suurilla virrantiheyksillä on epäilty. Hiilipulveri on kevyttä, ja sille on raportoitu noin 300 S/cm johtavuus [63], minkä vuoksi sitä on käytetty menestyksekkäästi lisäämään huonosti johtavien elektrodimateriaalien, kuten LiCoO_2 ja LiFePO_4 , johtavuutta. [25] Litiumtitanaatin suorituskykyä on pyritty parantamaan pitkälti samoin periaattein, eli lisäämällä elektrodiin hiiltä joko partikkelien synteesivaiheessa tai elektrodien valmistusvaiheessa ja pienentämällä partikkelikokoa diffuusiomatkan lyhentämiseksi. [25, 51]

Hiilen määrän vaikutusta LTO-elektrodin toimintaan on tutkittu laajasti sekä lisäämällä sitä elektrodeihin että päällystämällä nanopartikkelit synteesivaiheessa hiilikerroksella. Vallitseva käsitys kirjallisuudessa on, että hiilen lisääminen parantaa elektrodin sähkökemiallisia ominaisuuksia. [51] Onkin loogista, että eristävä materiaali toimii paremmin, jos sähkö johtuu elektrodissa tasaisesti ja elektronit saavuttavat kaikki partikkelit. Hiilen määrän vaikutuksista kuitenkin on, yllättävää kyllä, myös päinvastaisia tuloksia. Vuonna 1999 Scharner *et al.* [53] raportoivat artikkelissaan litiumtitanaatin ominaisuuksista käyttäen täysin hiiletöntä elektrodia. Heidän mukaansa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ muuttuu kohtuulliseksi sähkönjohtajaksi aivan latauksen alkuvaiheessa, kun materiaaliin saadaan lisättyä litiumia pieni määrä $\text{Li}_{4+\delta}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sähkönjohtavuus on jo luokkaa 10^{10} kertaa parempi kuin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, joten hiiltä ei välttämättä tarvita lainkaan. Scharner *et al.* artikkelinkin jälkeen hiilettömän LTO-elektrodin sähkökemiallisia ominaisuuksia on vertailtu hiilellisiin suurilla virrantiheyksillä sekä mm. impedanssianalyysillä ilman havaintoja eroavaisuuksissa. [64, 65] Kavan kollegoineen käytti menestyksekkäästi jopa 250 C virtoja ohuilla litiumtitanaattielektrodeilla ilman lisättyä hiiltä. [66] Kuvaan 3.2 on koottu kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia sekä hiilen suorituskykyä parantavasta vaikutuksesta että hiilettömän elektrodin ja hiilellisen elektrodin samankaltaisesta suorituskyvystä.

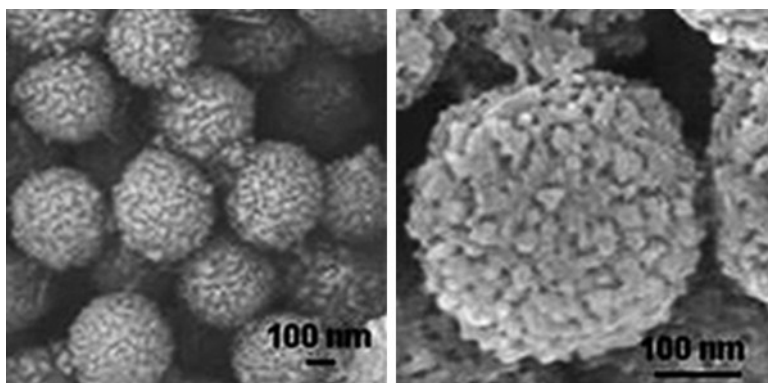


Kuva 3.2. (a) Hiilen määrän vaikutus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -elektroodin toimintaan virran suuruuden funktiona. Lisäämällä elektrodiin 10 % hiiltä sen suorituskky paranee. Kuva on julkaistu luvalla lähteestä [67]. © 2011 John Wiley and Sons Inc. (b) Song *et al.* mukaan hiilen lisäämisellä ei ole vaikutusta $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -elektroodin toimintaan edes suurilla virroilla. Kuva on julkaistu luvalla lähteestä [65]. © 2012 The Royal Society of Chemistry.

Jos titanaattielektrodiin ei tarvitsisi lisätä lainkaan hiiltä, helpottaisi se elektrodin valmistusta huomattavasti, poistaen yhden vaiheen valmistusprosessista sekä vähentämällä valmistuksessa tarvittavia liuotinmääriä huomattavasti. Näin valmistuskustannukset alenisivat ja ympäristö kuormittuisi vähemmän. Hiilettömän litiumtitanaatin toiminnasta tarvitaan kuitenkin lisää tutkimustuloksia, sillä tällä hetkellä hiilen lisääminen on vallitseva käytäntö niin tutkimuksessa kuin teollisuudessa.

Myös litiumtitanaatin partikkelikoon pienentämisen vaikutuksista suorituskyykyyn suurilla virroilla on kirjallisuudessa lukuisia artikkeleita. Kavan *et al.* [66] tutkivat LTO-partikkelien koon (9 nm - 1 µm) vaikutusta saavutettavaan kapasiteettiin suurilla virroilla. He havaitsivat, että optimaalinen partikkelikoko oli noin 20 - 30 nm. Kaikkein pienempien partikkelien heikompi suorituskyyky selitettiin litiumionien keskinäisellä repulsiolla, joka nanopartikkeleissa tulee merkittäväksi. Fang *et al.* [68] saivat samansuuntaisia tuloksia tutkiessaan partikkeleita kokoluokassa 30 nm - 100 nm. Pienimmät reversiibelit kapasiteettihäviöt saavutettiin noin 40 nm partikkeleilla, joilla saavutettiin noin 75 % kapasiteetista 20 C virralla ja 65 % 40 C virralla. Tätä suuremmilla ja pienemmilla partikkeleilla suorituskyyky oli hieman heikompaa.

Myös geometrialtaan erilaisten nanopartikkelien synteesimenetelmistä ja suorituskyykyistä suurilla virroilla on raportoitu laajasti. Yksi kiinnostava ajatus on nanokoon partikkelien yhdistäminen isommiksi, mikroluokan sekundääripartikkeliksi (kuva 3.3). Näin saadaan hyödynnettyä nanopartikkelien suuri pinta-ala ja lyhyt diffuusiomatka mikrokoon partikkelien helpompaan työstettävyyteen sekä suurempaan tiheyteen. [69] Tang *et al.* [70, 71] valmistivat noin 20 nm primääripartikkeleista noin 200 - 400 nm sekundääripartikkeleita, joilla he saavuttivat noin 70 % teoreettisesta kapasiteetista 30 C virralla, selvästi enemmän kuin vastaanvan kokoisella partikkelilla ilman nanorakennetta. Zhu *et al.* [72] saivat hyvin samankaltaisia tuloksia kuin Tang *et al.* Heidän mukaansa nanorakenteinen elektrodi ei myöskään laske akun elinikää, sillä kapasiteetti säilyi lähes muuttumattomana 1000 syklin ajan.



Kuva 3.3. Nanopartikkeleista koostuva sekundääripartikkeli. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [71]. © 2009 Royal Society of Chemistry.

Yksi kirjallisuudessa esitettävä keino hyödynnettävän tehon lisäämiseksi edelleen on valmistaa onttoja nanopartikkeleita syntetisoimalla litiumtitanaatti ensin pallomaisten piioksidipartikkelien pinnalle, jotka sitten liuotetaan pois. Tällaisella menetelmällä saatiin aikaan elektrodeja, joilla saavutettiin jopa noin 125 mAh/g kapasiteetti 10C virralla. Diffuusiomatka lyhenee huomattavasti ja ontto rakenne lisää huokoisuutta. [51] Menetelmässä kuitenkin diffuusiomatkan lisäksi ontolla rakenteella pienennetään materiaalin tiheyttä, jolloin oikeastaan pienennetään ominaiskapasiteetin kaavan nimittäjässä olevaa massaa (kaava 2.6). Tällä keinolla saavutettava teho luonnollisesti paranee, mutta samalla pienennetään elektrodilla saavutettavaa energiatheyttä huomattavasti. Jos sovelluksessa tarvitaan vain suuria tehoja, voi olla huomattavasti järkevämpää käyttää litiumioniakkujen sijasta superkondensaattoreita. Superkondensaattoreiden energiatheys on hyvin alhainen, sillä energia varastoituu varauksena ainoastaan elektrodien pinnalle. Ne kuitenkin vapauttavat suuria virtoja äärimmäisen tehokkaasti ja säilyttävät toimintakykynsä huomattavasti kauemmin kuin litiumioniakut. [2, 3]

Partikkelikokoa pienentämällä luodaan myös paljon enemmän partikkelien välisiä rajapintoja, joiden vastus voi tulla merkittäväksi tietyissä olosuhteissa. Allen *et al.* [73] havaitsivat, että alhaisissa lämpötiloissa rajapintojen vastus tulee reaktiota rajoittavaksi tekijäksi, jolloin suuremmilla partikkeleilla saatiin parempi suorituskyky kuin pienillä partikkeleilla myös suurilla virroilla. On myös pidettävä mielessä,

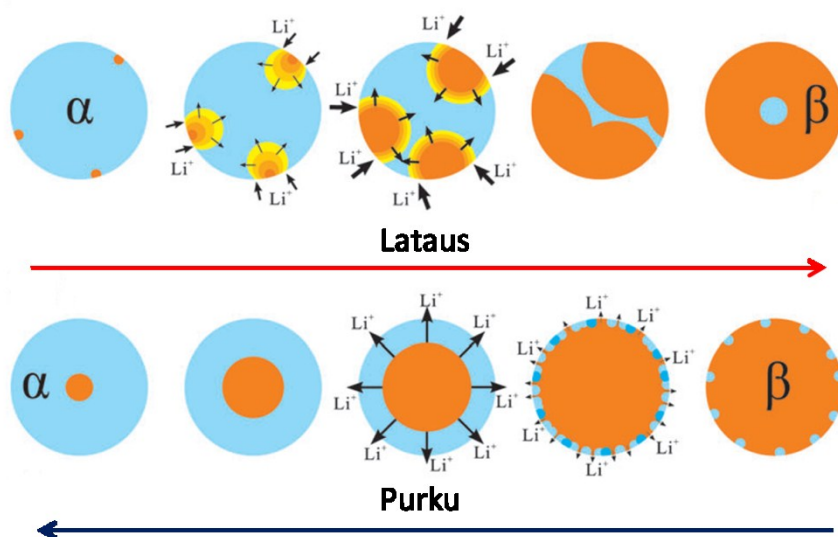
että toimivassa akussa tapahtuu samanaikaisesti reaktio sekä positiivi- että negatiivielektrodilla, joista hitaampi rajoittaa koko akun reaktionopeutta eli suorituskyykyä suurilla virroilla. Tästä syystä on koko kennon toimintaa tutkittava kokonaisuutena, jolloin liian pienten tai onttojen partikkelien käyttäminen tehovieleessä ei välttämättä aina tuokaan haluttua parannusta tehoon.

3.3 Reaktion mekanismi ja litiumin diffuusio

Koska litiumtitanaatin reaktio tapahtuu kahden faasin, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ja $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, välillä ja litiumionit voivat diffundoitua joka suuntaan materiaalissa, on reaktion mekanismin ehdotettu tapahtuvan ns. *core-shell* -mekanismin mukaisesti. [53, 74, 75] Ladattaessa akkua negatiivielektrodi ottaa vastaan litiumioneja, jolloin litiumköyhä $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ faasi (α -faasi) reagoi partikkelin pinnalta muotoon $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (β -faasi), minkä jälkeen reaktio etenee β -faasirintamana tai kuorena (eng. *shell*) kohti partikkelin ydintä (*core*). Kun negatiivielektrodi purettaessa luovuttaa litiumioneja, tapahtuu reaktio päinvastaisesti, litiumrikas β -faasi reagoi litiumköyhäksi α -faasiksi yhtenä rintamana. [75, 76] Li *et al.* [62] kuitenkin raportoivat litiumtitanaatin latauksen ja purun antavan sähkökemiallisissa mittauksissa epäsymmetrisiä tuloksia, ja ehdottivat hieman poikkeavaa mekanismia. Mekanismi on esitetty kaaviolla kuvassa 3.4.

Litiumtitanaatin purku tapahtuu yhä *core-shell* -mallin mukaisesti, mutta ladattaessa α -faasiin muodostuu ensin vain muutamia β -faasiytimiä, jotka kasvavat, kun reaktio etenee. β -faasiydinten kasvaessa ne lopulta kohtaavat toisensa ja muodostavat yhtenäisen faasin. Faasitransitorajapintojen lukumäärän muutos faasiydinten liittyessä toisiinsa voidaan nähdä muutoksena impedanssispektrissä. [62] Mekanismia tukee $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - ja $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -faasien erilainen sähkön- ja ioninjohtavuus. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -faasi on luonteeltaan eristävää tai vain heikosti sähköä johtavaa, kun taas $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -faasi johtaa sähköä hyvin. Chen *et al.* [77] mukaan myös ioninjohtavuus on litiumköyhässä α -faasissa pienempi kuin β -faasissa, joten reaktion tulisi

latauksessa edetä nopeammin β -faasissa. Tämä johtaa latauksessa kuvan 3.4 mukaiseen epäsymmetriseen käyttäytymiseen. Purussa heikommin sähköä johtava α -faasi rajoittaa reaktiota, jolloin reaktio etenee symmetrisesti. [62]



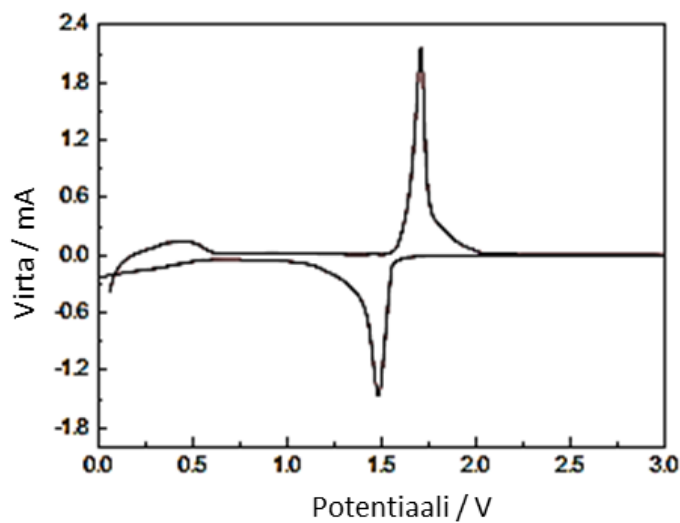
Kuva 3.4. Epäsymmetrinen *core-shell* -mekanismi. Koska litiumrikas β -faasi johtaa sekä ioneja että sähköä paremmin kuin α -faasi, etenee negatiivielektrodin lataus epäsymmetrisesti. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [62]. © 2012 Royal Society of Chemistry.

Reaktiomekanismi hiilettömässä tapauksessa ei ole täysin selvillä. Jotta litiumköyhä α -faasi pystyisi reagoimaan, täytyy elektronien kulkeutua virrankerääjältä eristävän komposiittielektrodin läpi partikkeleille, jotka ovat kontaktissa elektrolyyttiliuoksen kanssa. Kim *et al.* [64] mukaan reaktio voisikin alkaa virrankerääjän ja LTO-partikkelien rajapinnalta, jossa on myös elektrolyyttiä komposiittielektrodin huokoisuuden ansiosta. Kun rajapinnalla oleva materiaalin reaktio on alkanut, se johtaa sähköä ja elektronit johtuvat myös partikkeleille, jotka eivät ole suoraan kontaktissa virrankerääjään. Tämän perusteella voisi olettaa huokoisen elektrodin toimivan paremmin kuin vähemmän huokoisen, sillä huokoisessa elektrolyytti ja siten litiumionit pääsevät lähemmäs virrankerääjää ja elektronien matka eristävässä materiaalissa lyhenee. Puristamattomalla hiilettömällä elektrodilla saavutetaan vain

noin 20 % teoreettisesta kapasiteetista, mutta puristetulla saavutetaan vastaava suorituskky kuin hiilellisellä elektrodilla. [64] Puristamisella varmistetaan kontakti partikkelien välillä, jota ilman reaktio ei etene koko elektrodiin. Elektrodin tulee kuitenkin olla riittävän huokoinen, jotta elektrolyytti saavuttaa virrankerääjän.

3.4 Syklus alhaisempaan potentiaaliin

Vaikka litiumtitanaatti yleensä ladataan vain noin 1,0 V asti, on alhaisempaan 0,2 V potentiaaliin lataamisella mahdollista saavuttaa rakennetta $\text{Li}_{8,5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vastaava 262,5 mAh/g kapasiteetti reversiibelisti. Kuvassa 3.4 on esitetty syklinen voltammogrammi potentiaaliväliltä 0,0 - 3,0 V vs. Li/Li^+ , jossa nähdään toinen hapetus-pelkistysreaktio potentiaalivälillä 0,0 - 0,5 V vs. Li/Li^+ . Zhong *et al.* [78] laskivat tiheysfunktionaaliteorian avulla, että litiumtitanaatin ylilataaminen ei vaikuta tilavuuden muutokseen, ja että yliladattu faasi on myös hyvin sähköä johtava. Yi *et al.* [79] vahvistivat laskelmat ja osoittivat myös kokeellisesti, että ylilataaminen noin 0,05 V potentiaaliin asti ei muuta litiumtitanaatin stabiilisuutta. Myös hyvä suorituskky korkeilla virrantiheyksillä säilyi. On kuitenkin pohdittava, onko LTO:n alhaisempaan potentiaaliin lataaminen kannattavaa, sillä samalla elektrodin pinnalle muodostetaan SEI-kerros elektrolyytin pelkistyessä. Mikään ei myöskään estä litiumia saostumasta litiumtitanaattielektrodin pinnalle korkealla virralla ladattaessa niin alhaisissa potentiaaleissa, joten eräät tärkeimmät litiumtitanaatin edut grafiittiin verrattuna menetetään.



Kuva 3.4. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. Li -puolikennosta mitattu lineaarinen potentiaalipyyhkäisy (pyyhkäisynopeus 0,2 mV/s) potentiaalivälillä 0 - 3 V vs. Li/Li^+ . Litiumtitanaatin toinen hapetus-pelkistysreaktio tapahtuu, kun potentiaali laskee alle 0,6 V vs. Li/Li^+ . Kuva julkaistu luvalla lähteestä [79].

© 2013 Elsevier.

4 Litiumioniakkujen sähkökemiallisia karakterisointimenetelmiä

Sähkökemiallisilla menetelmillä pyritään tutkimaan elektrodimateriaalien soveltuvuutta kaupalliseen akkuun. Elektrodimateriaalista pyritään tutkimaan reaktion kinetiikkaa, saavutettavaa kapasiteettia ja kennojännitettä, reaktion reversiibeliyttä, elektrodin kestävyyttä, mahdollisia sivureaktioita sekä vastuksia. Litiumionien diffuusio kiinteässä elektrodimateriaalissa on usein kinetiikkaa rajoittava tekijä, sillä se voi olla 4 - 7 kertaluokkaa pienempi kiinteässä materiaalissa kuin liuoksessa. Suuritehoista akkua suunnitellessa diffuusiokertoimen tarkka määrittäminen kussakin elektrodissa on tärkeää, jotta reaktion kinetiikkaa voitaisiin systemaattisesti tutkia ja parantaa. [80]

Perinteinen akun lataaminen ja purkaminen tasavirralla tietyllä jännitevälillä on yleisesti käytetty ja hyvin helppo tapa saada tietoa mm. kapasiteetista ja jännitteestä. Reaktion reversiibeliyttä, mahdollisia sivureaktioita ja elektrolyytin stabiilisuutta voidaan tutkia mm. syklisen voltammogrammin avulla. [18, 81] Akussa vaikuttavista Ohmisista vastuksista saadaan karkea kuva tasavirtapurulla ja latauksella, mutta yksityiskohtaisempi analyysi vastuksista on helppo selvittää sähköisen impedanssi-analyysin (impedanssi, EIS) avulla. Impedanssianalyysiä käytetään myös reaktiokinetiikan yksityiskohtaiseen tutkimiseen, sekä diffuusiokertoimien määrittämiseen. [80] Potentiostaattinen ja galvanostaattinen titrausmenetelmä (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique, PITT*; *Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT*) ovat menetelmiä, joilla on myös perinteisesti tutkittu litiumionien diffuusiota kiinteässä aineessa. [82, 83]

Diffuusiokertoimien määrittäminen perustuu Fickin lain mukaiseen diffuusioon. Diffuusiolaki on differentiaaliyhtälö, joka ratkaistaan alku- ja rajaehtojen avulla. Nämä ehdot riippuvat käytetystä menetelmästä (GITT, PITT, EIS). [84] Litiumioniakun kohdalla diffundoituvien partikkelien aktiivisuuserroin riippuu voimakkaasti konsentraatiosta, joten diffuusio ei täysin noudata Fickin lakia. Tämän vuoksi joudutaan diffuusiokerrointa korjaamaan ns. termodynaamisella korjauskertoimella (*thermodynamic enhancement factor*), ja saadaan kemiallinen diffuusiokerroin [80, 85]:

$$D_c = L \cdot D \quad (4.1)$$

jossa D on Fickin lain mukainen diffuusiokerroin ja L on latausasteesta riippuva termodynaaminen korjauskerroin:

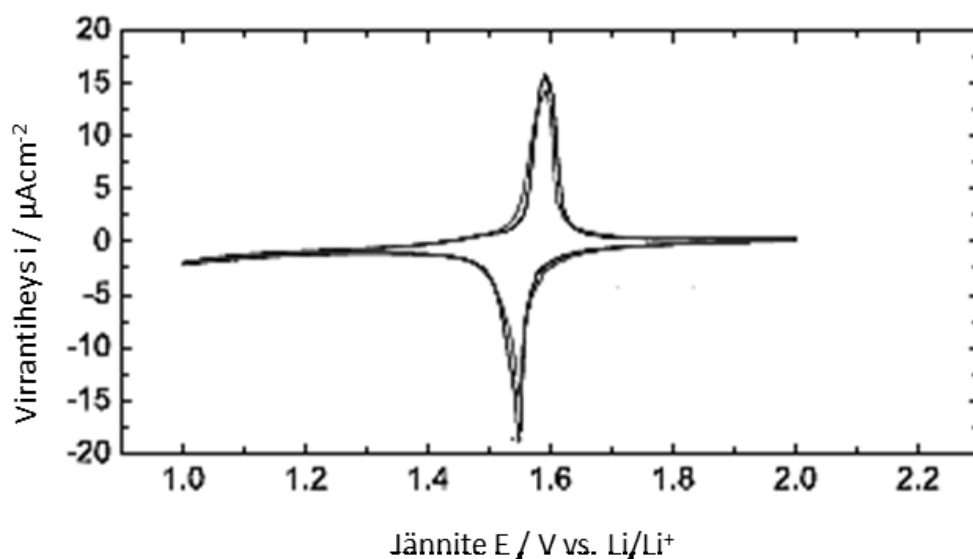
$$L = \frac{d \ln a_{Li^+}}{d \ln c_{Li^+}} = \frac{e}{kT} \cdot X \cdot \frac{dE}{dX} \quad (4.2)$$

jossa X kuvaa latausastetta (litiumin määrää elektrodissa) ja dE/dX kuvaa potentiaalin muutosta latausasteen funktiona. Korjauskerroin voidaan määrittää erilaisin menetelmin, kuten galvanometrisellä titraustekniikalla, jota on esitelty luvussa 4.3, tai Frumkinin isotermin avulla [85]. Jos jokin muu ilmiö kuin diffuusio, kuten

faasitransitio tai pintareaktiokinetiikka, tulee ionien liikettä rajoittavaksi tekijäksi, antavat diffuusiolakiin perustuvat yhtälöt vääriä tuloksia. Tällöin litiumionien diffuusio faasirajan yli on ionien liikettä rajoittava ilmiö, eikä kemiallista diffuusio-kerrointa ole määritelty tällaisella alueella. [85] Kirjallisuudessa esitetään kuitenkin lukuisia artikkeleita, joissa tätä ei ole huomioitu lainkaan, tai materiaaleista tutkitaan näillä menetelmillä ilmiötä, jota kutsutaan näennäiseksi diffuusio-kertoimeksi. [86] Menetelmiä voidaan kuitenkin käyttää faasitransitiomateriaaleilla aivan latauksen tai purun alussa, kun ollaan vielä niin sanotulla yksifaasialueella ja faasitransitioreaktiota ei vielä tapahdu. [87]

4.1 Syklinen voltammetria

Syklinen voltammetria eli lineaarinen potentiaalipyyhkäisy on hyvin yleinen menetelmä sähkökemiassa. Menetelmässä sähkökemiallisen systeemin potentiaalia muutetaan vakionopeudella kahden pisteen välillä ja syntynyt virtavaste mitataan. Syklinen voltammetria on menetelmänä helppokäyttöinen ja sillä saadaan hyvä yleiskuva mitattavan systeemin termodynamiikasta ja kinetiikasta. [18, 81] Esimerkki syklisellä voltammetrialla saatavasta informaatiosta on esitetty kuvassa 4.1. Positiivinen virta on hapettava ja negatiivinen virta on pelkistävä. [18] Pyyhkäisemällä potentiaali arvosta 2,0 V alaspäin, hapettunut osalaji $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pelkistyy muotoon $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, virran suunta on negatiivinen ja akkua ladataan. Potentiaali $E = 1,55 \text{ V}$ on niin sanottu huippupotentiaali, jossa saavutetaan huippuvirta, jonka jälkeen virta laskee eli reaktionopeus laskee. Kääntöpotentiaalissa $E = 1,0 \text{ V}$ potentiaalipyyhkäisy suunta muuttuu, ja noin potentiaalissa $E = 1,3 \text{ V}$ $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:n hapetusreaktio muotoon $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ alkaa, eli akkua puretaan ja virta on positiivinen. Purun huippupotentiaali saavutetaan, kun $E = 1,59 \text{ V}$, jonka jälkeen virta alkaa laskea ja reaktion nopeus hidastuu.



Kuva 4.1. Tyypillinen potentiaalipyyhkäisystä saatava potentiaali-virta -kuvaaja. Mittauksessa työelektrodina on käytetty litiumtitanaattielektrodia, vasta- ja referenssielektrodina metallista litiumia. Pyyhkäisynopeus 0,07 mV/s. Positiivinen virta on hapettava eli anodinen virta, ja negatiivinen virta on pelkistävä katodinen virta. Kuva julkaistu luvalla lähteestä [88]. © 2012 Elsevier.

Uusia elektrodimateriaaleja tai elektrolyyttejä tutkittaessa saadaan syklistä voltammogrammista selville, missä potentiaaleissa litiumin interkalaatioreaktio tapahtuu tai mikä on elektrolyytin potentiaali-ikkuna eli stabiilisuusalue. Virtapiikkien pinta-alojen pieni ero kertoo reaktion hyvästä palautuvuudesta, terävät piikit ja pieni piikkipotentiaalien erotus kertovat nopeasta kinetiikasta. [81] Irreversiibelit reaktiot kuvaajassa nähtäisiin piikkeinä, joilla ei ole niin kutsuttua paluupiikkiä, eli vastaavaa positiivista tai negatiivista virtapiikkiä.

Sykliisellä voltammogrammilla voidaan saada kvalitatiivisen informaation lisäksi selville esimerkiksi reagoivien ionien diffuusiokerroin piikkivirran ja pyyhkäisy-nopeuden neliöjuuren riippuvuuden avulla [18]:

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} AD^{1/2} c_0 v^{1/2} \quad (4.3)$$

jossa i_p on huippuvirta, F on Faradayn vakio, R on yleinen kaasuvakio, T on lämpötila, z on reaktioon osallistuvien elektronien määrä, A on elektrodin pinta-ala, D on (kemiallinen) diffuusiokerroin, c_0 on reagoivien ionien alkukonsentraatio ja v on pyyhkäisynopeus. Yhtälön avulla on kirjallisuudessa arvioitu esimerkiksi litium-ionien diffuusiokerrointa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -elektrodissa [88], vaikka yhtälö kuvaa diffuusiota puoliäärettömässä systeemissä. Siksi sen käyttäminen kuvaamaan diffuusiota kiinteässä materiaalissa, etenkin faasitransition läpikäyville elektrodimateriaaleille, on kyseenalaista. Tulokset kirjallisuudessa antavatkin näin määritetyille diffuusio-kertoimille hyvin ristiriitaisia tuloksia. [81]

4.2 Impedanssispektroskopia

Impedanssispektroskopia on menetelmä, jolla pystytään mittaamaan sähkökemiallisen systeemin kaikkia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat systeemin impedanssiin. Nämä voidaan jakaa elektrodimateriaalin ja elektrolyytin ominaisuuksiin sekä elektrodin ja elektrolyytin välisen rajapinnan ominaisuuksiin. [80, 89] Elektrodimateriaalin ja elektrolyytin ominaisuuksia ovat mm. johtavuus, dielektrinen vakio, varattujen partikkelien liikkuvuus ja reagoivien osalajien tasapainokonsentraatiot. Elektrodin ja elektrolyytin rajapinnan ominaisuuksiin voidaan lukea puolestaan mahdollisen adsorptioreaktion nopeusvakiot, kapasitanssi ja partikkelien diffuusio elektrodimateriaalissa. [80] Systeemin kokonaisvasteen muodostavat kaikki sen sähköiseen johtavuuteen vaikuttavat prosessit. Systeemistä riippuen tällaisia prosesseja on erilaisia, mutta akuissa yleisesti vaikuttavat muun muassa elektronien liikkuminen johtimia pitkin, varauksen johtuminen elektrodin ja elektrolyytin välisen rajapinnan yli, varattujen partikkelien diffuusio systeemissä sekä elektrodin hienorakenne, jotka kaikki reagoivat herätteeseen eri tavalla. [80, 89] Eri prosessit pystytään kuitenkin erottamaan niiden erilaisen taajuusriippuvuuden avulla. [18, 80, 89]

Menetelmä perustuu tasapainossa olevan systeemin häiritsemiseen hyvin pieniamplitudisella periodisella herätesignaali, jonka aiheuttama vaste mitataan taajuuden funktiona. Koska herätesignaali on pieni, on systeemin poikkeama tasapainosta niin pieni, että Butler-Volmer-yhtälön linearisointi antaa hyvän approksimaation. [18, 80, 89] Butler-Volmer-yhtälö kuvaa systeemin virrantiheyden i riippuvuutta ylipotentialista $\eta = E - E_{eq}$ eli potentiaalin ja tasapainopotentiaalin erosta:

$$i = i_o \left[e^{\frac{-\alpha z F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right] \quad (4.4)$$

jossa i_o on itseisvirrantiheys, eli anodisen- tai katodisen virran suuruus tasapainossa, kun kokonaisvirta on nolla, α on varauksensiirtokerroin, z on reaktiossa siirtyvien elektronien määrä, F on Faradayn vakio, R on yleinen kaasuvakio ja T on lämpötila. [18] Linearisoidun yhtälön kulmakertoimesta saadaan määritettyä polarisaatiovastus, kunnes korkeilla ylipotentialin arvoilla virrasta tulee aineensiirron rajoittamaa [89].

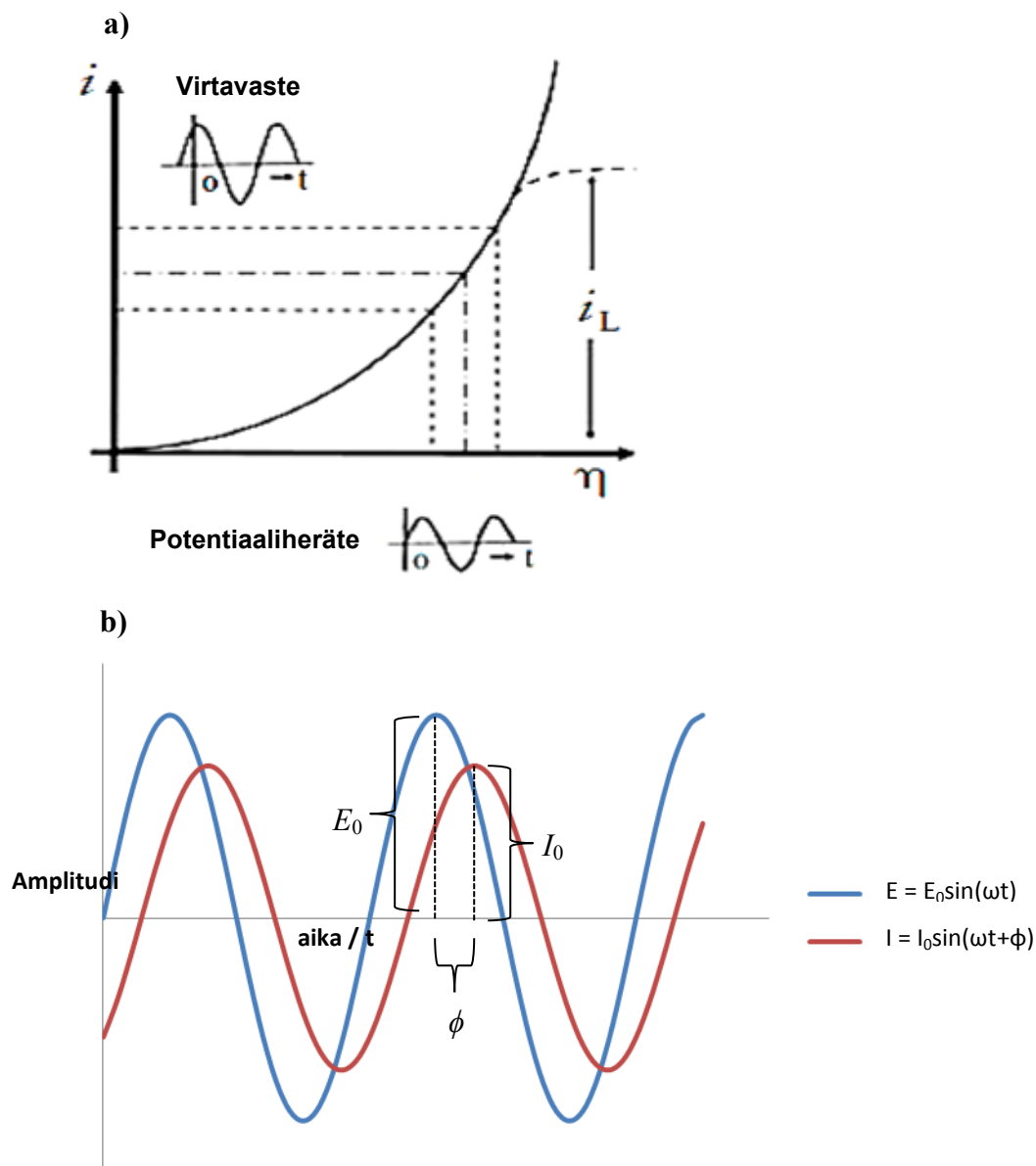
Rajapintojen kapasitiivisyyteen päästään käsiksi periodisen herätteen avulla. Systeemiin lähetettävä periodinen signaali voi olla esimerkiksi siniaallon muotoinen potentiaaliheräte, joka on muotoa [18]:

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

jossa E_0 on herätteen amplitudi ja ω on kulmataajuus. Heräte saa aikaan samalla kulmataajuudella muuttuvan virtavasteen I , jolla on amplitudi I_0 . Vaste on kuitenkin hieman jäljessä herätettä, jolloin kulmataajuuteen tulee lisäksi vaihesiirto ϕ [18]:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4.6)$$

Ideaaliselle vastukselle vaihesiirto on nolla ja ideaaliselle kondensaattorille vaihesiirto on $\pi/2$. Butler-Volmer-yhtälön kuvaaja ja herätteen ja vasteen riippuvuus on esitetty kuvassa 4.2.



Kuva 4.2. (a) Virta-jännite-yhtälö, johon lähetetään potentiaaliheräte. Muokattu lähteestä [89]. © 2003 American Chemical Society. (b) Potentiaaliheräte (sininen viiva) saa aikaan virtavasteen, jossa on lisäksi vaihesiirto (punainen viiva). Tietyllä taajuudella mittauksen olennainen tieto sisältyy herätteen ja vasteen amplitudeihin sekä vaihesiirtoon.

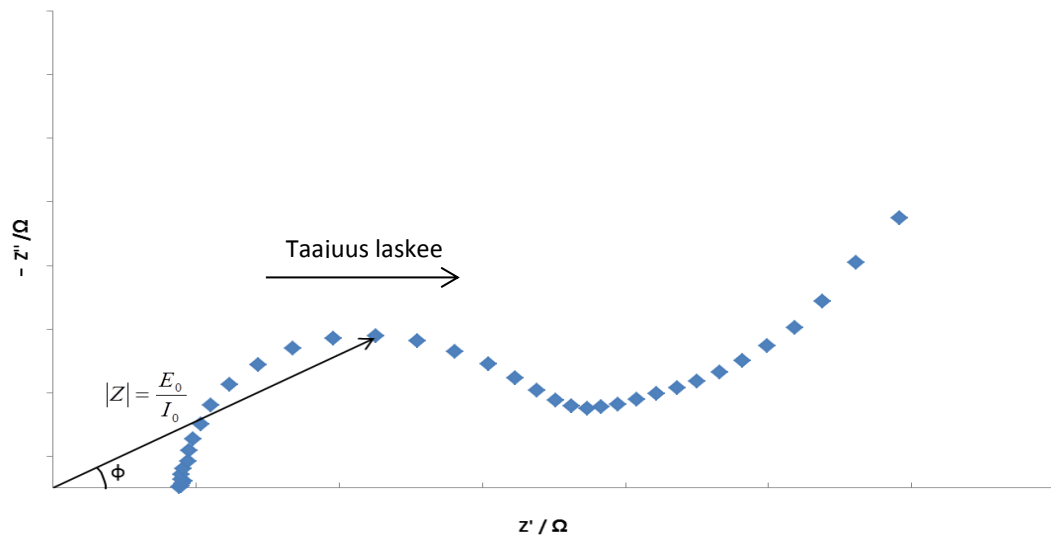
Impedanssi on kompleksiluku, joka on määritelty potentiaalin ja virran suhteena [18, 90]:

$$|Z| = \frac{E_0}{I_0} \quad (4.7)$$

Vaihesiirto saadaan vektorin kulmakertoimesta:

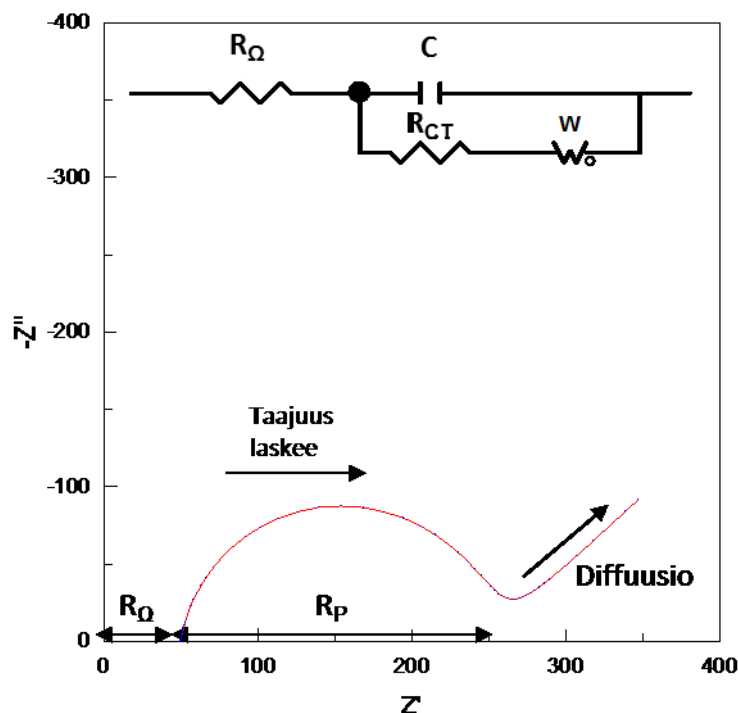
$$\tan(\phi) = \frac{-Z''}{Z'} \quad (4.8)$$

Kun herätteen matemaattinen muoto tunnetaan ja vasteen muoto ja vaihesiirto mitataan eri herätteen taajuuksilla, saadaan systeemin impedanssin suuruudesta ja vaihesiirrosta tietoa eri taajuuksilla vallitsevista ilmiöistä. Sähkökemiassa mittauksen vakiintunut esitystapa on ns. Nyquistin diagrammi, jossa esitetään impedanssin imaginääriosan vastaluku $-Z''$ reaaliolosan Z' funktiona. Kuvassa 4.3 on esitetty kuvitteellinen impedanssimittaus sekä kaavojen (4.7) ja (4.8) graafinen merkitys. Mittaustaajuus laskee Z' -akselin suuntaisesti, eli korkeat taajuudet löytyvät kuvan vasemmasta laidasta.



Kuva 4.3. Nyquist-diagrammin mukainen esitysmuoto, jossa impedanssin reaaliolosan Z' on vaaka-akselilla ja imaginääriosan vastaluku $-Z''$ on pystyakselilla.

Kuvan 4.3 Nyquist-diagrammi on hyvin tavallinen elektrodin impedanssikuvaaja. Kuvasta saatava informaatio on esitetty yksityiskohtaisemmin kuvassa 4.4. Korkeilla taajuuksilla impedanssissa tulevat esille systeemin ohmiset vastukset (R_Ω) eikä systeemin kapasitiivisyys tule esiin. Akun tapauksessa ohmiset vastukset ovat summa separaattorin, elektrolyytin, virrankerääjien ja näiden liitosten vastuksista. Ohmiset vastukset saadaan siis selville kuvaajan ja reaaliakselin leikkauspisteestä. Tästä matalammille taajuuksille siirryttäessä havaitaan varauksensiirtovastus puoliympyränä. Partikkelin pinnassa oleva eristävä kerros (esim. SEI-kerros) havaittaisiin toisena puoliympyränä. [80, 89] Puoliympyrät voivat olla kuvaajassa päällekkäin joko osittain tai kokonaan, jolloin niiden erottaminen on hankalaa. [80] Puoliympyrän halkaisija kertoo polarisaatiovastuksen (R_p), joka voidaan tulkita reaktion varauksensiirtovastukseksi (R_{CT}), jos tutkitaan tasapainossa olevaa elektrodia (yhtälössä (4.4) $\eta = 0$). [89] Kun taajuus laskee riittävästi, systeemin vaste on diffuusion kontrollissa. Tämä havaitaan varauksensiirtovastuksen oikealle puolelle muodostuvana suorana, jota kutsutaan diffuusiovastukseksi ja mallinnetaan niin sanotulla Warburgin elementillä. [80]



Kuva 4.4 Impedanssispektri sekä Randlesin piiriksi kutsuttu sijaiskytkentä. Korkeilla taajuuksilla havaitaan systeemin ohmiset vastukset, matalammilla elektrodin polarisaatiovastus ja diffuusio rajoittavat systeemin vastetta.

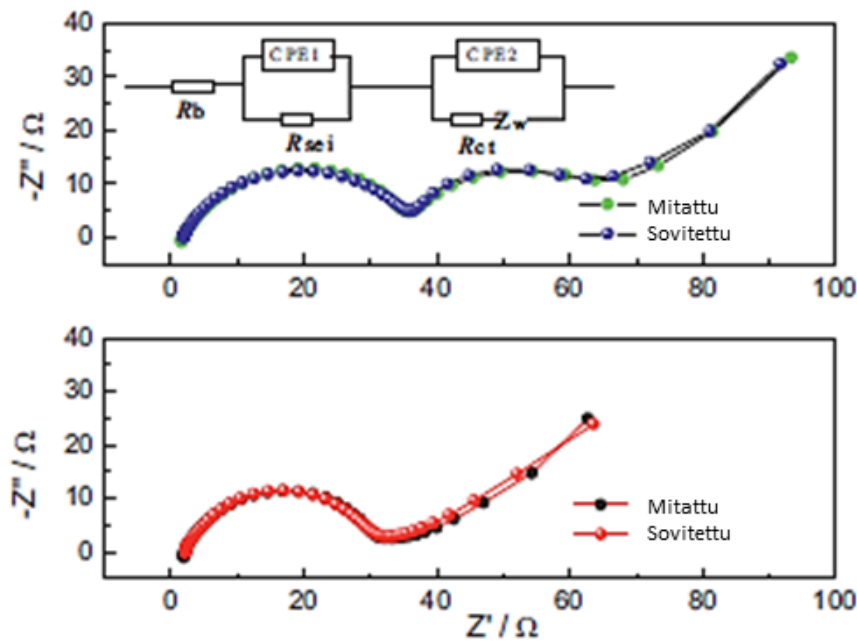
Systeemin kokonaisimpedanssi voidaan kuvata sarjaan ja rinnan kytketyillä vastuksilla ja kondensaattoreilla. Vastusten kondensaattorien piirikytkentää kutsutaan sijaiskytkennäksi, ja sovittamalla sijaiskytkennän elementtien arvot systeemistä mitattuun impedanssiin voidaan niiden arvot selvittää. Litiumioniakuissa elektrodi on kuvattu yleensä Randlesin sijaiskytkennällä, joka on kuvan 4.4 ylläladassa. Jos elektrodin pinnalle muodostuu SEI-kerros, joutuu elektroni läpäisemään sen matkalla partikkelin sisään. Tämä kerros lisätään Randlesin sijaiskytkentään yhtenä vastuksen ja kondensaattorin rinnankytkentänä. [80]

Impedanssin matemaattinen analyysi olettaa elektrodin homogeeniseksi ja tasaiseksi. Akkujen tapauksessa elektrodit ovat kuitenkin lähes aina ns. komposiittielektrodeja, eli niissä on itse aktiivisen ainesosan lisäksi johtavuutta parantavaa hiiltä sekä sideainetta. Lisäksi aktiivinen materiaali on lähes aina hyvin huokoista, mikä vaikeuttaa eksaktia matemaattista analyysiä huomattavasti. Impedanssianalyysi on

menetelmänä hyvin herkkä mm. pinnan epämuodostumille ja epäpuhtauksille, joten käytännössä akkujen elektrodit johtavat epäideaaliin vasteeseen, mikä vaikeuttaa sovituksen tekemistä. Esimerkiksi pintojen kapasitiivisuuden relaksaatioajalle saadaan yleensä yhden arvon sijasta jokin jakauma arvoja, mikä litistää syntyviä puoliympyröitä. Todellisten systeemien epäideaalisuutta kompensoidaan korvaamalla kondensaattorit niin sanotuilla vakiovaihe-elementeillä (*Constant Phase Element, CPE*), jolla pystytään ottamaan huomioon puoliympyröiden litistyneisyys. Koska sovitukseen liittyy silti lukuisia virhelähteitä, yleensä impedanssimittaus toistetaan muutaman kerran ja lasketaan sovituksista keskiarvo, tai suoritetaan impedanssimittaus esimerkiksi lämpötilan, potentiaalin tai akun tapauksessa latausasteen funktiona ja saadaan elementtien arvot sovitettua vielä latausasteen funktiona. [80, 89]

Impedanssimittaus suoritetaan yleensä kolmielektrodikytkennän avulla, jolloin tutkittavan elektrodin impedanssi saadaan erotettua vastaelektrodista. Työelektrodina käytetään tutkittavaa elektrodia, esimerkiksi litiumtitanaattielektrodia. Vastaelektrodi on yleensä litiumelektrodi, mutta myös muita elektrodimateriaaleja voidaan käyttää. Litiumelektrodia käytetään usein myös vertailu- eli referenssielektrodina. Tutkittava taajuusalue on yleensä sadoista kilohertseistä millihertseihin, joskus jopa millihertsin kymmenyksiin riippuen, mistä ollaan kiinnostuneita. Alhaisilla taajuuksilla lähestytään tasavirtakäyttäytymistä, eli normaalikäytössä olevan akun käyttöolosuhteita. Lisäksi litiumioniakkujen toiminnalle tärkeä litiumin diffuusio nähdään vasta hyvin matalilla taajuuksilla. Matalilla taajuuksilla mittaus kuitenkin kestää kauemmin, ja pitkät mittausajat saattavat aiheuttaa virhettä mittaukseen. Herätesignaalin amplitudin täytyy olla pieni, alle 25 mV, jotta virta-jännite-yhtälön linearisointi ei aiheuta liikaa virhettä ja impedanssianalyysin matemaattinen analyysi onnistuu. [80]

Kuvassa 4.5 on esitetty LTO-elektrodista mitattu impedanssi sekä siihen sovitettu sijaiskytkentä [91]. Ylemmässä mittauksessa elektrodi on ladattu potentiaaliin 0 V (vs. Li/Li^+) asti, kun alemmassa lataaminen on lopetettu potentiaaliin 1,0 V. Silmämääräisesti nähdään, että esimerkiksi systeemin Ohminen vastus on luokkaa 1-2 Ω , varauksensiirtovastus (jälkimmäinen puoliympyrä) vastaavasti noin 20 Ω , ja SEI-kerroksen vastus noin 40 Ω . Taulukossa 4.1 on esitetty sijaiskytkennän sovitetut arvot.



Kuva 4.5. He *et al.* [91] tutkivat LTO-elektrodin SEI-kerroksen muodostumista, kun potentiaali laskee alle 1,0 V vs. Li/Li^+ . Ylemmässä Nyquist-diagrammissa elektrodi on formatoitu potentiaalivälillä 2,5 - 0,0 V ja alemmassa 2,5 - 1,0 V. Kuva julkaistu Elsevierin luvalla, © 2012.

Taulukko 4.1. Kuvan 4.5 sovituksen mukaiset vastukset.[91]

Jänniteväli / V	R_b / Ω	R_{SEI} / Ω	R_{CT} / Ω
2,5 – 0,0	1,87	35,06	22,00
2,5 – 1,0	2,24	1,65	22,53

Kuten aiemmin todettiin, impedanssispektrometriallla voidaan tutkia elektrodin reaktiokinetiikkaa, vastuksia sekä litiumin diffuusiota. Esimerkiksi systeemin vastusten muuttumista syklauksen funktiona on tutkittu paljon. Reaktiokinetiikkaan päästään käsiksi esimerkiksi varauksensiirtovastuksen kautta Butler-Volmer -yhtälön avulla. Tällöin varauksensiirtovastuksesta saadaan laskettua itseisvirrantiheys, eli hapetus- ja pelkistysreaktioiden virran suuruus tasapainossa, kun kokonaisvirta on nolla:

$$i_0 = \frac{RT}{zFR_{ct}S} \quad (4.9)$$

jossa R on yleinen kaasuvakio, T on absoluuttinen lämpötila, z on reaktiossa siirtyvien elektronien määrä, F on Faradayn vakio, R_{ct} on varauksensiirtovastus ja S on elektrodin pinta-ala. Pinta-alan määrittäminen huokoiselle elektrodille on erityisen hankalaa. Ilmeinen tapa on määrittää se BET-isotermin avulla, mutta tämän on todettu yliarvioivan sähkökemiallisesti aktiivista pinta-alaa. [80] Toinen tapa määrittää elektrodin pinta-ala on yksinkertaisesti arvioida se aktiivisen aineen määrän ja sen pinta-alan avulla. Esimerkiksi pallomaisille partikkeleille [80]:

$$S = \frac{3xAh\rho_e}{r\rho} = \frac{3xm_e}{r\rho} \quad (4.10)$$

jossa x on aktiivisen materiaalin osuus elektrodista, A on elektrodin geometrinen pinta-ala, h on elektrodin korkeus, ρ_e on elektrodin tiheys, m_e on elektrodin massa, r on partikkelien (keskimääräinen) säde ja ρ on partikkelien tiheys.

Matalilla taajuuksilla esiintyvä, noin 45° kulmassa nouseva suora (kuva 4.4) kuvaa diffuusiota. [75] Esittämällä suoralta osuudelta $-Z''$ arvot kulmataajuuden käänteisluvun neliöjuuren, $(2\pi f)^{-1/2}$ funktiona saadaan uusi suora, jonka kulmakerroin on ns. Warburgin kerroin A . Diffuusiokerroin kiinteässä aineessa saadaan laskettua kaavalla [92]:

$$D_c = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_M}{zSFA} \right) \left(\frac{dE}{dX} \right) \right]^2 \quad (4.11)$$

jossa V_M on aktiivisen materiaalin moolitilavuus (LTO:lle $43,72 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [62]), S elektrodin pinta-ala (arvioituna yhtälöllä 4.10), F on Faradayn vakio, dE/dX on elektrodin tasapainopotentiaalin muutos latausasteen X funktiona ja A on Warburgin kerroin. [92] Vaikka yhtälön avulla on määritetty kirjallisuudessa diffuusiokertoimia myös faasitransition läpikäyville elektrodimateriaaleille, kuten rautafosfaatille [92] ja litiumtitanaatille [75, 93, 94], erityisesti termin dE/dX käyttäminen on arveluttavaa. Kuten luvussa 2.2.2 kerrottiin, nykyisin vallitsevan tietämyksen mukaan tällaisten materiaalien potentiaali ei muutu latausasteen funktiona, joten yhtälöllä ei ole fysikaalista perustaa. Jos tämä sivuutetaan ja mitataan tasapainopotentiaalin muutos latausasteen funktiona, saadaan kulmakertoimelle hyvin pieni arvo (johtuen esimerkiksi mittauksen epätarkkuudesta). Tämä luonnollisesti johtaa erittäin pieneen ja epätarkkaan diffuusiokertoimen arvoon, millä voidaan selittää kirjallisuudessa esitettyjen diffuusiokertoimien suuri hajonta. Usein kirjallisuudessa termin dE/dX sijasta käytetään usein virheellisesti purku- tai latauskäyrästä saatavaa kulma-kerrointa, [62] jolloin termiin tulee mukaan iR -häviöt ja muut ylipotentiaalitekijät eikä se enää kuvaa tasapainopotentiaalin muutosta.

Diffuusiokertoimen määrittämiseen liittyvästä kritiikistä huolimatta impedanssimenetelmä on hyvä menetelmä LTO-elektrodien eri vastusten ja reaktionopeusparametrien määrittämiseen. Näitä parametreja voidaan käyttää esimerkiksi vastusten muutosten tutkimiseen akun eliniän [93, 95], käyttölämpötilan [96] tai latausasteen funktiona [95, 97], erilaisten LTO-materiaalien vertailuun [98, 99] tai LTO-elektrodin sisältävän akun simulointiin [80].

4.3 Galvanostaattinen ja potentiostaattinen titrausmenetelmä

Galvanostaattinen titrausmenetelmä eli GITT (*galvanostatic intermittent titration technique*) ja potentiostaattinen titrausmenetelmä eli PITT (*potentiostatic intermittent titration technique*) ovat menetelmä, joita on käytetty kirjallisuudessa laajasti litiumioniakkututkimuksessa juuri litiumionien diffuusiokertoimen määrittämiseen

erilaisissa kiinteissä materiaaleissa. [74, 82-85, 88, 94, 100] Menetelmillä voidaan tutkia mm. ionista johtokykyä, ionien kuljetusta sekä faasimuutoskinetiikkaa, mutta nykyisin yleisimmin menetelmiä käytetään ionien diffuusiokertoimen määrittämiseen kiinteissä elektrodeissa. Käytännössä PITT on sarja potentiaaliaskelmittauksia ja GITT on sarja virta-askelmittauksia, joiden välissä elektrodin annetaan saavuttaa tasapaino. [83]

Potentiostaattisessa tapauksessa heräte on siis potentiaaliaskel. Se aiheuttaa systeemissä virran, joka diffuusion rajoittamana laskee Cottrellin yhtälön mukaisesti (eli virta ajan neliöjuuren funktiona on suora). Tällöin diffuusiokerroin saadaan esittämällä virta ajan neliöjuuren funktiona [82, 83]:

$$D_c = \left(\frac{I(t)}{\sqrt{t}} \cdot \frac{1}{zFS(c - c_0)\sqrt{\pi}} \right)^2 \quad (4.12)$$

jossa $I(t)/\sqrt{t}$ on suoran kulmakerroin, $(c - c_0)$ on litiumionikonsentraation muutos elektrodissa ja muut termit on määritetty aiemmin. Yhtälö pätee diffuusion alussa, eli kun:

$$t \ll l^2 / D_c \quad (4.13)$$

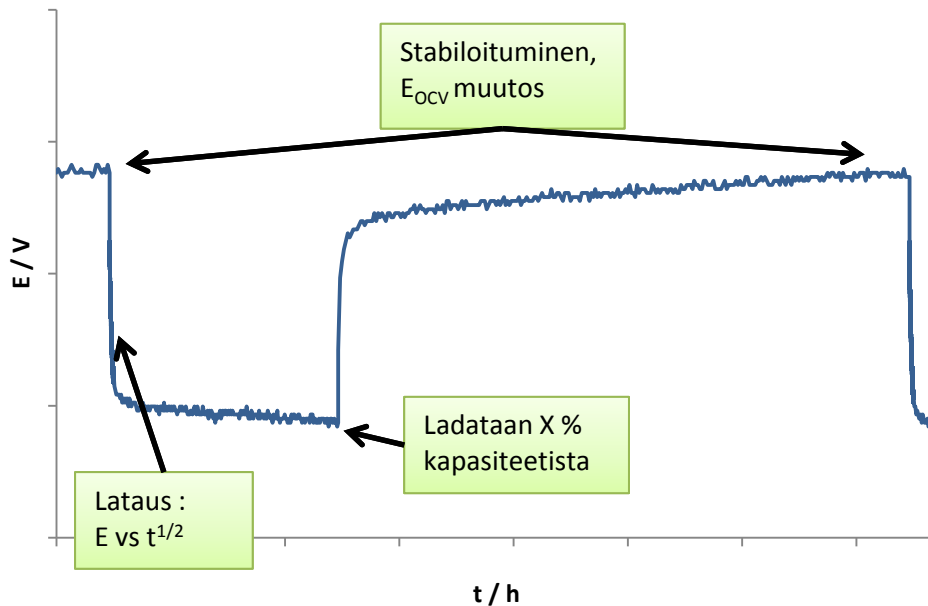
jossa l on diffuusiomatka (esimerkiksi partikkelin säde). GITT:n tapauksessa heräte on vakiovirta-askel. Jos reaktio on diffuusion rajoittamaa, litiumionien pinta-konsentraatio noudattaa ns. Sandin yhtälöä, josta saadaan muokattua diffuusiokertoimelle yhtälö [101]:

$$D_c = \frac{4}{\pi} \left(\frac{IV_M}{zFS} \right)^2 \left(\frac{dE(x)/dX}{dE(t)/d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (4.14)$$

jossa I on virta-askeleen suuruus ja $dE(t)/d\sqrt{t}$ on potentiaalin muutos ajan neliöjuuren funktiona. Myös tämä pätee vain diffuusion alussa. [83, 94, 101]

Kun virta-askeleita toistetaan, voidaan tutkia diffuusiokertoimen muutosta elektrodin koostumuksen funktiona. [101] Kuvassa 4.6 on esitetty GITT-mittauksen periaate. Jälleen faasitransitio rautafosfaatin ja litiumtitanaatin kohdalla johtaa siihen, että

menetelmää ei tällaisenaan voida käyttää. Tätä ongelmaa on yritetty ratkaista erilaisilla malleilla ja parannuksilla perinteisiin teorioihin [84, 87, 102, 103]. Mikään teorioista ei ole kuitenkaan saavuttanut vakiintuneen käytännön asemaa, kenties niiden vaatiman monimutkaisen sovitustyön vuoksi.



Kuva 4.6. GITT-mittauksen periaate. Stabiloituneesta elektrodista mitataan avoimen virtapiirin potentiaali (E_{OCV}), jonka jälkeen systeemiin asetetaan tasavirta-askel. Virta-askel lataa elektrodia tiettyyn SOC:in asti, jonka jälkeen uusi tasapainopotentiaali saadaan selville.

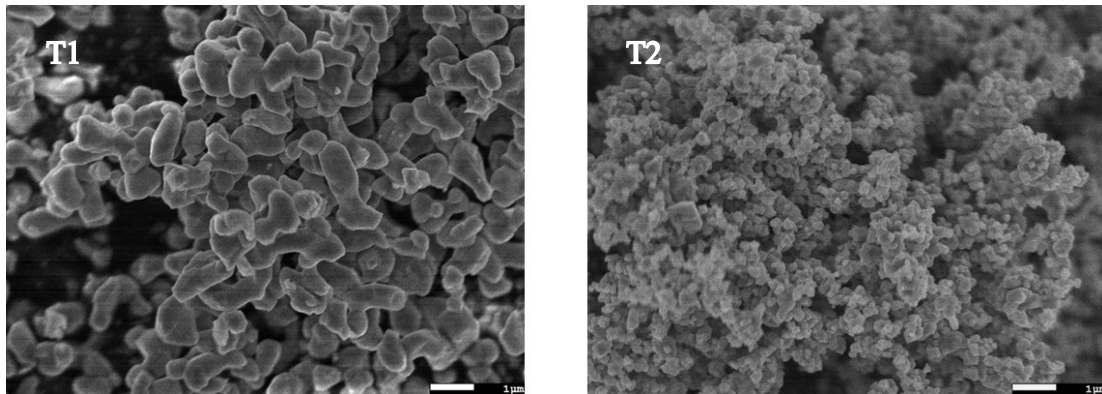
Galvanostaattista menetelmää on kuitenkin käytetty sellaisenaan myös faasitransitioelektrodeille mm. elektrodin tasapainopotentiaalin määrittämiseen latausasteen funktiona, jolloin voidaan saada tarkempi tulos kuin arvioimalla tasapainopotentiaali latauksen ja purun potentiaalien keskiarvona. [104] Potentio- staattista menetelmää voidaan käyttää diffuusion tutkimisen lisäksi myös faasi- transition mekanismin ja kinetiikan tutkimiseen. [105]

5 Materiaalit ja menetelmät

5.1 Litiumioniakun valmistus

Litiumioniakun valmistus koostuu kolmesta vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa aktiivisesta materiaalista valmistetaan elektroditahna ja levitetään se alumiini- tai kuparifoliolle, minkä jälkeen tahnan annetaan kuivua. Toisessa vaiheessa kuivuneelta foliolta leikataan elektrodeja, jotka kalanteroidaan ja kuivataan ennen niiden kokoamista. Viimeinen vaihe on litiumioniakun kokoaminen joko litiumvastaelektrodia käyttäen, jolloin puhutaan puolikennosta, tai negatiivi- ja positiivielektrodeja käyttäen, jolloin saadaan niin sanottu kokokenno.

Tutkittavat litiumtitanaattipulverit T1 ja T2 saatiin Clariantilta. Materiaaleista otetut SEM-kuvat (*Scanning Electron Microscopy*) on esitetty kuvassa 5.1. T1 koostui noin 2-3 μm partikkeleista, ja T2 koostui noin 100 nm primääripartikkeleista, jotka muodostivat suurempia sekundääripartikkeleita. Sekundääripartikkelien koko oli keskimäärin 9 μm , tosin sekundääripartikkelien kokojakauma oli melko leveä.



Kuva 5.1. SEM-kuvia Clariantin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -materiaaleista. T1 koostuu 2-3 μm partikkeleista ja T2 nanopartikkeleista, jotka muodostavat keskimäärin 9 μm sekundääripartikkeleita.

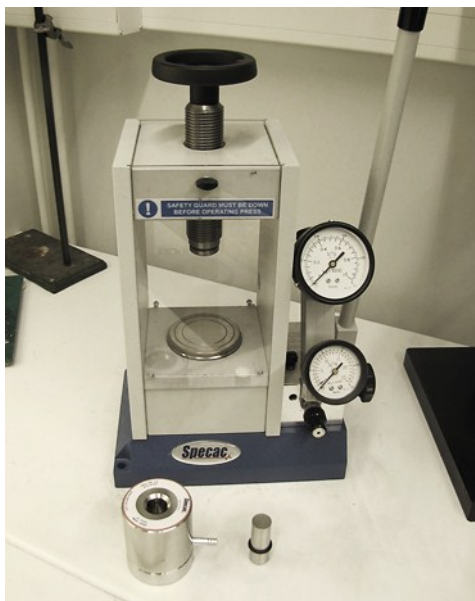
Elektroditahnan valmistus aloitettiin punnitsemalla tarvittava määrä sideaineena toimivaa polyvinyylideenifluoridia (PVDF, Solef 5130) ja liuottamalla se NMP:hen (*N*-metyylipyrrolidoni, Ashland EG Micropure) siten, että tuloksena oli 8 massa-% liuos. PVDF-liuosta punnittiin tarvittava määrä ja siihen lisättiin NMP:tä niin paljon, että lopullisesta pastasta noin 50 m-% oli NMP:tä ja 50 m-% kuiva-aineita. Laimennettuun liuokseen lisättiin johtavuushiiltä (Super C 65, Timcal) tarvittava määrä, ja seosta sekoitettiin dispersaattorilla (IKA Ultra-Turrax T-25 digital) tunnin ajan, kunnes hiili oli hyvin sekoittunut NMP:hen. Tämän jälkeen seokseen lisättiin elektrodimateriaalina toimivaa litiumtitanaattia ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, T1 tai T2, Clariant) 30 g ja tahnaa sekoitettiin noin 2 tuntia, välillä tahnan koostumusta silmämääräisesti tarkistaen. Tämän vaiheen alussa NMP:tä jouduttiin vielä lisäämään 0 - 2 g reseptistä riippuen. Tällä keinolla varmistettiin tahnan samanlainen sekoituvuus ja työestetävyys reseptistä riippumatta, sillä etenkin hiilen määrän kasvattaminen nosti NMP:n tarvetta.

Hyvin sekoittuneen tahnan annettiin seistä noin tunnin ajan sekoituksen jälkeen, jotta suurin osa sekoittamisen aikana tahnaan syntyneistä ilmakuplista poistuisi. Seisotuksen jälkeen tahna levitettiin alumiinifoliolle pinnoituslaitteen ja mikrometriruuvein varustetun levitysterän avulla. Pinnoituslaite (BYK Automatic Film Applicator) on esitetty kuvassa 5.2. Mikrometriruuviavien avulla tahnaa levitettiin eri paksuuksia (märkäpaksuudet 170 μm - 350 μm), jolloin lopullisista elektrodifolioista saatiin leikattua sopivan painoisia elektrodeja.



Kuva 5.2. Pinnoituslaite. Mikrometriruuvein säädettävä levitysterä liikkuu etukäteen säädettävällä nopeudella samalla kun vakuumipumppu imee pinnoitusalan (alumiinifolio) tasaiseksi.

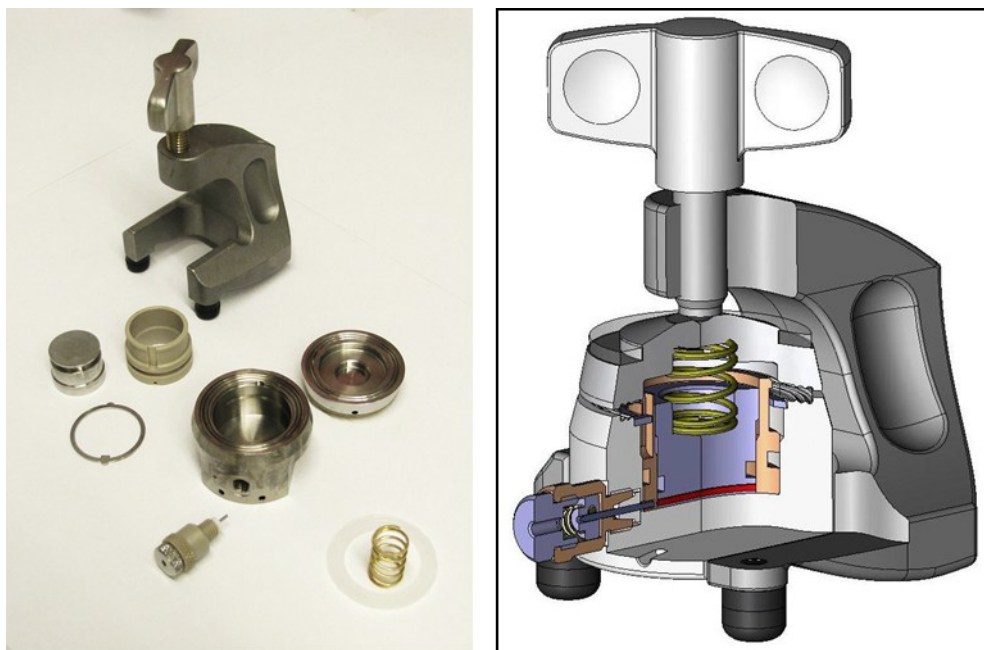
Foliolle levitettyjen elektrodivedosten annettiin kuivua yön yli vetokaapissa ja seuraavana päivänä vielä neljän tunnin ajan 60 °C:ssa. Kuivuneista vedoksista leikattiin pyöreitä, halkaisijaltaan 18 mm:n elektrodeja elektrodileikkurilla (EL-Cell EL-Cut). Elektrodin teoreettinen kapasiteetti määritettiin aktiivisen aineen massan ja teoreettisen kapasiteetin avulla. Aktiivisen aineen massa määritettiin punnitsemalla elektrodi ja vähentämällä tuloksesta alumiinifolion sekä lisäaineiden massat. (Puhtaan, 20 µm paksun ja halkaisijaltaan 18 mm alumiinifolion massaksi määritettiin 13,6 mg kymmenen toistomittauksen keskiarvona.) Näin lasketun elektrodin massa kerrottiin materiaalin teoreettisella kapasiteetilla (175 mAh/g LTO:lle ja 170 mAh/g LFP:lle), jolloin saatiin elektrodin teoreettinen kapasiteetti. Elektrodin teoreettiseksi kapasiteetiksi pyrittiin saamaan noin 5 mAh. Punnitut elektrodit kalanteroitiin laboratoriomittakaavan puristimessa (Specac Atlas 25t Hydraulic Press, kuva 5.3) peilipintaisten mäntien välissä 0-3 tonnia/cm² paineella.



Kuva 5.3. Laboratoriomittakaavan puristin, jolla elektrodit kalanteroitiin. Etualalla mäntä ja sylinteri, joiden avulla paine kohdistettiin elektrodiin.

Kalanteroidut elektrodit kuivattiin yhdessä separaattorien ja koottavien kennojen (EL-Cell ECC-REF) kanssa vakuumiuunissa (uuni Büchi Glass Oven B-585, vakuumipumppu Büchi Vacuum pump V700) 100 °C:ssa 24 tuntia. Elektrodit ja muut osat vietiin vakuuissa argonkaappiin, jossa happi- ja kosteuspitoisuudet olivat ppm-tasoa. Litiumtitanaattielektrodeista koottiin akkuja käyttäen vastaelektrodina joko litiumia (Sigma-Aldrich, 99,9 %, paksuus 0,75 mm) tai litiumrautafosfaattia (European Batteries Oy). Elektrolyytinä käytettiin 1 M LiPF_6 :a etyleenikarbonaatin ja kolmen muun alkyylikarbonaatin seoksessa. Kolmielektrodikytkentää käytettäessä kennoon laitettiin lisäksi pieni litiumpala referenssielektrodiksi, kaksielektrodikytkennässä referenssielektrodille suunniteltu kolo tukittiin teflontivisteellä. Separaattorina käytettiin lasikuituseparaattoria (EL-Cell): kolmielektrodikytkennässä aina 1,55 mm paksua, kaksielektrodikytkennässä 0,65 mm tai 0,26 mm testistä ja vastaelektrodista riippuen. Jos vastaelektrodina käytettiin litiumia, pidempiaikaisissa testeissä jouduttiin käyttämään 0,65 mm paksuista separaattoria, jotta dendriittien kasvu ei johtaisi oikosulkuun. Jos vastaelektrodina oli LFP tai jos tutkittiin käyttäytymistä suurilla virroilla lyhyen aikaa, voitiin käyttää ohuempaa 0,26 mm

separaattoria. EL-Cell-kennon kaavio sekä kuva kennosta purettuna kolmielektrodi-muodossa on esitetty kuvassa 5.4.



Kuva 5.4. EL-Cell-kenno. Kennon pohjalle asetetaan vaalean ruskea lieriö, jonka sisään elektrodit asetetaan. Referenssielektrodi tulee pohjassa olevaan reikään. Mäntä ($d = 18 \text{ mm}$) painaa elektrodeja ja separaattoria toisiinsa jousen avulla, ja polyeteenirengas tiivistää kannen ja pohjan välisen liitoksen. Kaaviokuva lähteestä [106].

Valmiiden kennojen annettiin stabiloitua 24 tuntia ennen mittausten aloittamista.

5.2 Kennojen lataaminen ja purkaminen

Kennojen lataus-purkaustestit (syklaus) suoritettiin Maccor 4300 -akkusyklerillä.

Kennojen sähkökemiallinen testaus aloitettiin hitaalla lataus-purkaussyklillä, jota kutsutaan formatoinniksi. Formatoinnissa käytetty virta oli 0,03 C, eli kenno latautuu tai purkautuu noin 33 tunnissa. Litiumtitanaatti-litium-puolikennot ladattiin 1,2 V potentiaaliin asti ja purettiin 1,9 V potentiaaliin vs. Li/Li^+ . Kun positiivielektrodina käytettiin litiumrautafosfaattia, oli kennon latausväli 1,2 - 2,2 V vs. Li/Li^+ . Hitaan formatoinnin tarkoituksena oli, että LTO:n pinnalla mahdollisesti tapahtuvat reaktiot esimerkiksi epäpuhtauksien kanssa tapahtuvat hitaasti ja tasaisesti loppuun, jolloin ne eivät häiritse tulevia syklejä.

Formatoinnin jälkeen kennoja syklattiin kaksi sykliä 0,2 C virralla, jotta kennon moitteeton toiminta varmistuisi. Suuremmilla kuin 0,03 C virralla latauksessa käytettiin niin sanottua flow- tai tasavirta-tasapotentiaali-menetelmää (CCCV, *constant current/constant voltage*). Koska elektrodin todellinen potentiaali eroaa mitatusta potentiaalista virran aiheuttaman ylipotentiaalin johdosta, kenno saavuttaa potentiaalin katkaisurajan liian aikaisin, eikä se ehdi latautua täyteen. Jotta tästä ei aiheudu suurta virhettä latausta seuraavaan purkukapasiteettiin, latauksen lopussa potentiaali pidettiin arvossa 1,2 V kunnes mitattu virta oli alle 0,03 C.

0,2 C syklien jälkeen mittauksesta riippuen käytettiin erilaisia mittaushjelmia. Kapasiteetin kehitystä tutkittiin perättäisillä 0,5 C sykleillä. Suorituskykyä eri virroilla tutkittiin ohjelmalla, jossa elektrodi ladataan 0,5 C virralla ja puretaan virroilla 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C ja 10 C. Tämän jälkeen elektrodi puretaan 0,5 C virralla ja tutkitaan latausta eri virran suuruuksilla. Elektrodin kapasiteetti ilmoitettiin joko aktiiviseen massa suhteutettuna (mAh/g) tai latausasteen (SOC) avulla. SOC on määritelty kennosta riippumatta siten, että 100 % SOC saavutetaan kun elektrodi on täyteen ladattu. Käytännössä 100 % SOC tarkoittaa tässä työssä elektrodia, johon latautuva virta on alle 0,03 C, kun potentiaalia pidetään arvossa 1,2 V vs. Li/Li^+ .

5.3 Impedanssimittaukset

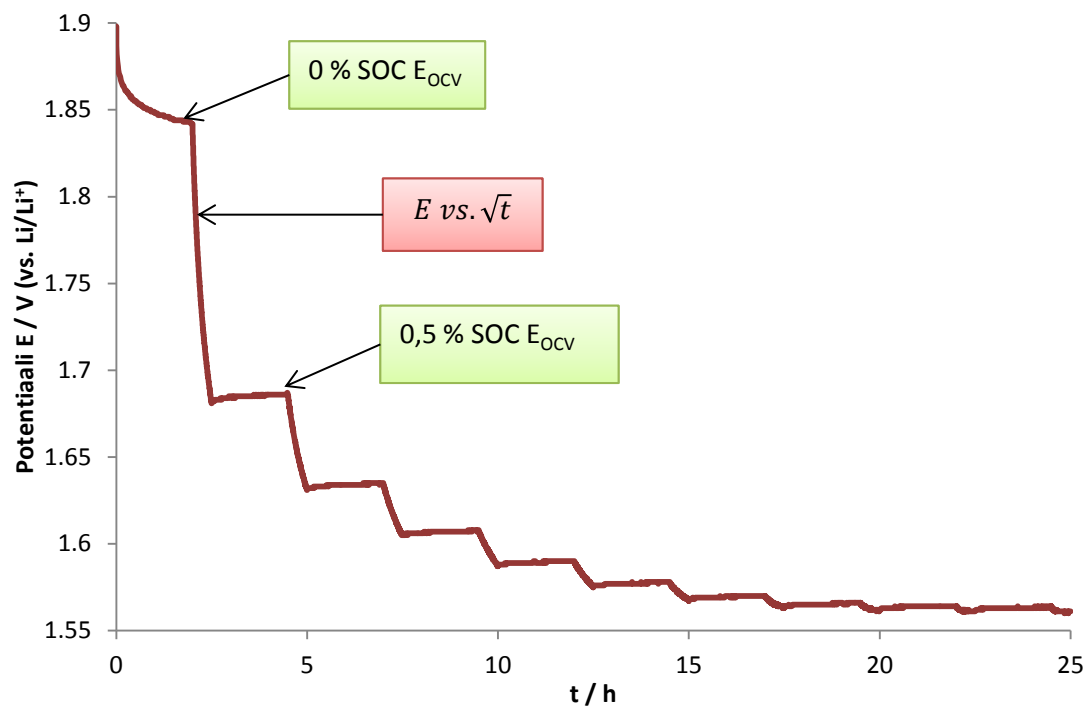
Impedanssimittaukset tehtiin potentiostaatilla (Autolab PGSTAT 3020) taajuusvälillä 100 kHz - 10 mHz potentiostaattisesti. Herätteen amplitudina käytettiin 10 mV ja mittapisteitä otettiin logaritmisella välillä 50 kappaletta. Kennoista mitattiin impedanssi elektrodin eri latausasteilla.

Mittauksia suoritettiin sekä referenssielektrodin avulla että ilman. Mittaukset sovitettiin sijaiskytkentään ZView-ohjelman (versio 2.3d) avulla.

5.4 GITT-mittaukset

Litiumtitanaattielektrodeille tehdyt GITT-mittaukset suoritettiin pienellä virralla (0,01 C), jotta virrasta aiheutuva yli potentiaali olisi mahdollisimman pieni ja poikkeama tasapainosta vähäinen. Virta-askel oli 30 minuutin mittainen, jotta mitauspisteitä saatiin 0,5 % SOC välein. Virta-askeleen jälkeen kennon annettiin stabiloitua 2 tuntia ja luettiin tasapainopotentiaali. Mitä pidempi stabilointiaika on, sitä tarkemmin saadaan selville avoimen piirin jännite kyseisessä latausasteessa. Toisaalta pidentämällä stabilointiaikaa voi kennon itsepurkautuminen aiheuttaa virhettä latausasteeseen. [102] Lisäksi pitkän stabiloitumisajan aikana laboratorion lämpötilan vaihtelut voivat olla suurempia, mikä voi myös aiheuttaa virhettä mittaukseen. GITT-mittaus lopetettiin 10 % latausasteeseen, jolloin oltiin jo selvästi litiumtitanaatin reaktion kaksifaasialueella.

Kuvassa 5.5 on esitetty tyypillinen GITT-mittaus latauksen alussa. Potentiaali laskee jyrkästi virta-askeleen aikana, ja stabiloituu melko hyvin noin 2 tunnissa.



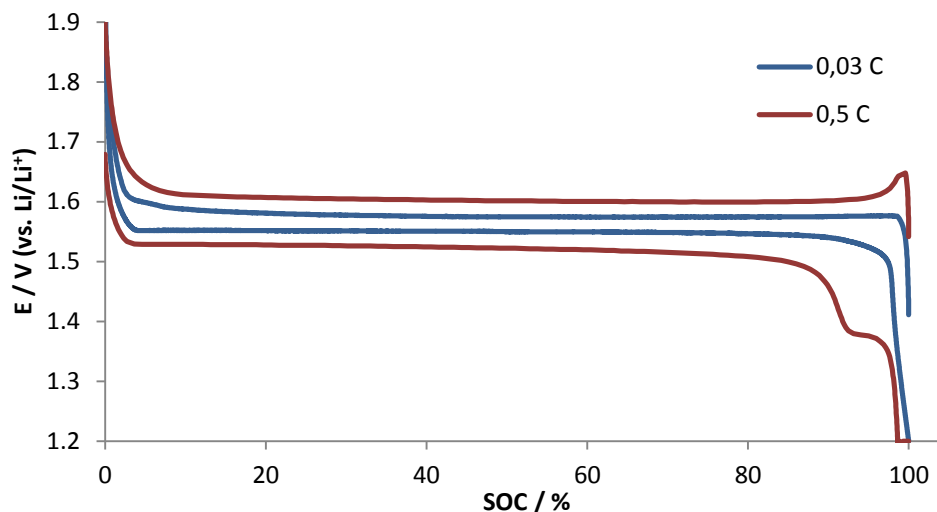
Kuva 5.5. GITT-mittaus 0,01 C virralla. Virta-askeleen pituus oli 30 minuuttia, joten tasapainopotentiaalia tutkittiin 0,5 % SOC välein. Stabiloitumisaika virta-askeleiden välissä oli 2 tuntia.

6 Tulokset

Tutkimus aloitettiin elektrodin valmistuksen optimoinnilla. Optimoitavaksi valittiin materiaaleista T2, sillä elektrodin valmistuksen ajateltiin olevan materiaalin nano-rakenteen vuoksi hankalampaa ja herkempää kuin suurempipartikkelisemmasta T1-litiumtitanaatista.

Tutkimukset aloitettiin optimoimalla sideaineen määrä tasolle, jolla elektrodin mekaaninen kestävyys oli riittävää. Sideaineen määrän lisäksi tutkittiin kalanteroitovoiman ja hiilen määrän vaikutusta. Litiumtitanaatin partikkelirakenteen vaikutusta sähkökemialliseen suorituskyykyyn tutkittiin eri suuruisilla virroilla, impedanssianalyysin avulla sekä ns. GITT-mittauksen avulla. Myös vastaelektrodin merkitystä tutkittiin.

Tutkimuksissa litiumtitanaattimateriaaleilla havaittiin eräs toistuva piirre, jota ei ole esitetty kirjallisuudessa. Kuvassa 6.1 on esitetty T2-elektrodilla saavutettu tyyppillinen lataus-purkauskuvajaaja 0,03 C ja 0,5 C virralla. Pienellä virralla elektrodi vaikuttaa toimivan hyvin, mutta kun virtaa kasvatetaan, ilmestyy kuvaajaan latauksen loppuun ylimääräinen olkapään muotoinen tasanne. Olkapään oletettiin liittyvän litiumtitanaatin johtavuusominaisuuksiin, sillä se ilmestyi vasta kun virtaa kasvatettiin. Olkapäästä yritettiin päästä eroon mm. hiilen määrää muuttamalla, ilman tuloksia. Kun sama koe toistettiin kolmielektrodikytkennän avulla, olkapää katosi. Tämän perusteella olkapää liittyi litiumvastaelektrodin toimintaan, ja siitä päästiin eroon käyttämällä kolmielektrodikytkentää. Tästä kerrotaan lisää luvussa 6.3.



Kuva 6.1. Litiumtitanaatin latauksen loppuun syntyvä olkapää ilmestyy suuremmilla virroilla.

6.1 Sideaineen määrä

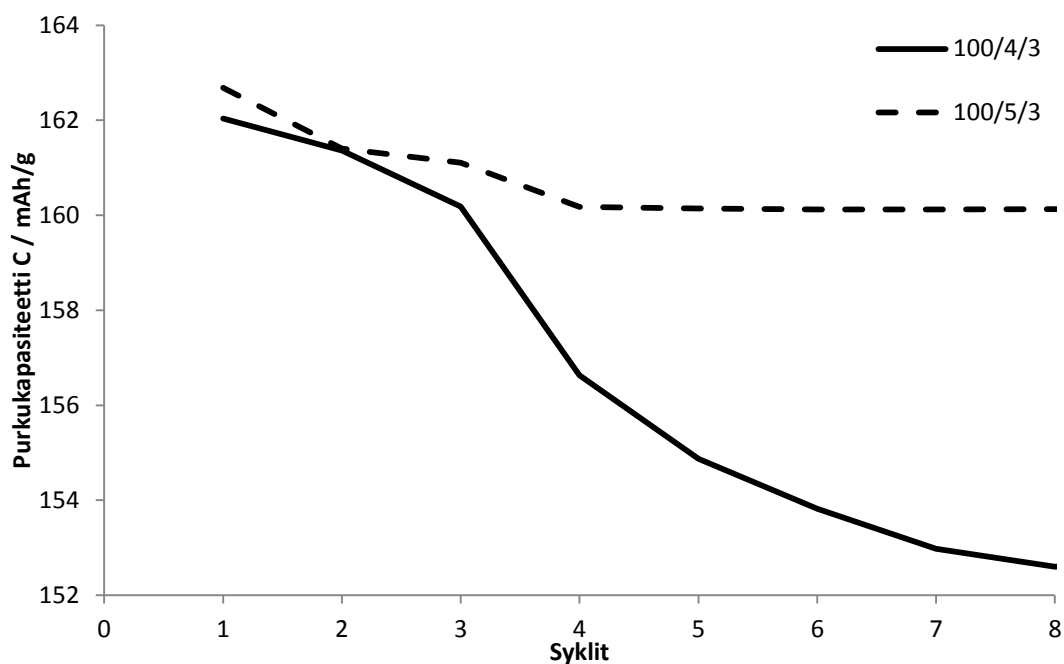
Sideaineen määrän vaikutusta T2-elektrodin mekaaniseen kestävyys-teen tutkittiin valmistamalla elektrodipasta kolmella eri sideainemäärällä: litiumtitanaatin massa- suhteutettuna sideainetta oli kolme, neljä tai viisi prosenttia. Taulukossa 6.1 on esitetty käytetyt reseptit, sideaineen osuus kuiva-aineiden massasta sekä huomiot kestävyyydestä.

Taulukko 6.1. Sideaineen määrä.

Resepti LTO/sideaine/hiili	Sideaineen osuus kuiva-aineista (%)	Huomiot
100/3/3	2,8	Mekaaninen kestävyys riittämätön
100/4/3	3,7	Elektrodi ei kestä lataus- purkaussyklejä
100/5/3	4,6	Hyvä kestävyys

Kolmella (LTO/sideaine/hiili 100/3/3, sideainetta 2,8 m-%) ja neljällä osalla (100/4/3, sideainetta 3,7 m-%) elektrodin mekaaninen kestävyys ei ollut riittävä. Reseptillä 100/3/3 kuivanut elektrodi irtosi alumiinifoliolta elektrodin leikkausvaiheessa. Reseptillä 100/4/3 elektrodi kesti leikkauksen, mutta jotkin elektrodit irtosivat virrankerääjältä kalanterointivaiheessa. Elektrodit, jotka kestivät sekä leikkauksen että kalanteroinnin, eivät kestäneet latausta ja purkausta kennossa, vaan niistä irtosi elektrodimateriaalia syklausen aikana. Tämä havaittiin kennon kapasiteetin laskuna ja asia varmistui kennoja avattaessa. Kuvassa 6.2 on esimerkki alhaisemmalla sideainepitoisuudella havaitusta purkukapasiteetin laskusta.

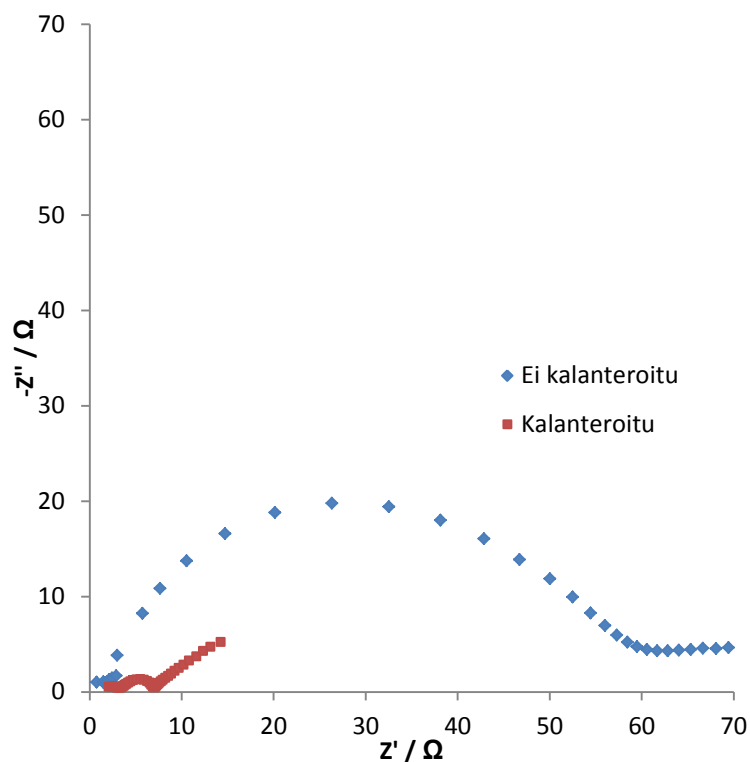
Reseptillä 100/5/3 saavutettiin hyvä mekaaninen kestävyys ja elektrodit kestivät myös sähkökemiallisia testejä ilman näkyviä merkkejä eroosiosta. Sideaineen ja litiumtitanaatin määrä vakiinnutettiin suhteeseen 100/5 (LTO/PVDF) tuleville testeille. Sideaineen määrän ennustettiin olevan riittävä pienelle variaatiolle hiilen määrässä huolimatta johtavuushiilen suuresta pinta-alasta. Jos hiilen määrää kasvatettaisiin merkittävästi, tulisi vastaavasti sideaineen määrää lisätä.



Kuva 6.2. Purkukapasiteetti eri sideainepitoisuuksilla. Formatointisyklin ja kahden 0,2 C syklin jälkeen kennoja ladattiin ja purettiin 0,5 C virralla. Alhaisemmalla sideainepitoisuudella elektrodia irtoaa virrankerääjältä, mistä johtuu havaittu kapasiteetin lasku.

6.2 Kalanterointivoima

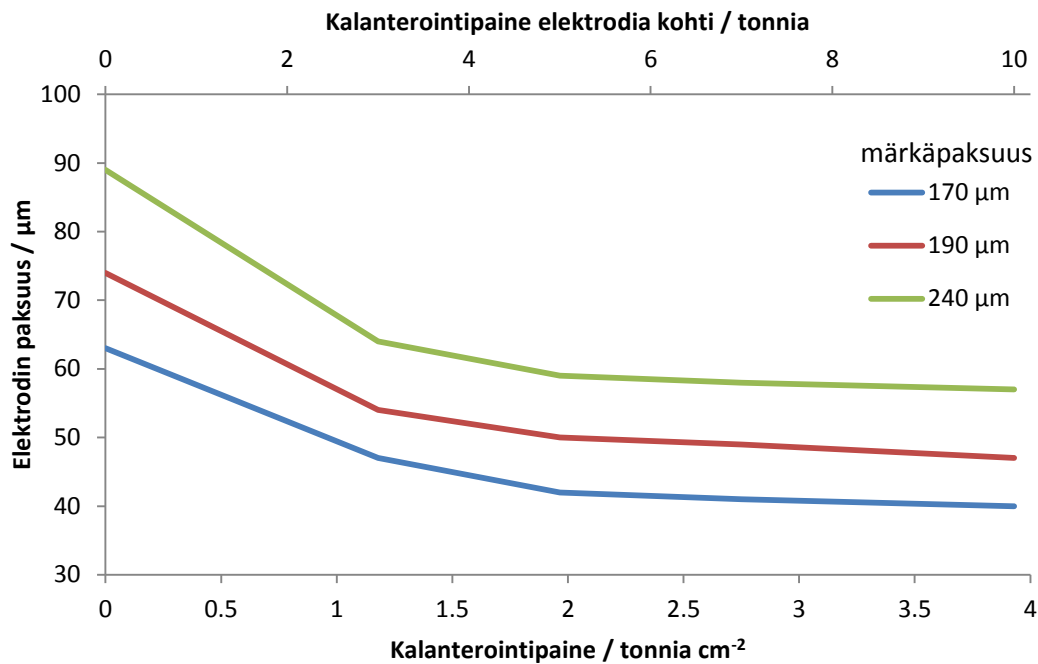
Kuten luvussa 2.2.1 esitettiin, elektrodien kalanterointi parantaa kontakteja partikkelien välillä, mikä nähdään pienentyneinä vastuksina. Samalla elektrodin paksuus ja huokosten pituus lyhenee, mikä parantaa suorituskykyä. Liian voimakas kalanterointi voi kuitenkin laskea huokoisuutta liikaa, jolloin suorituskyky kärsii. Kuvassa 6.3 on esitetty kalanteroimattoman ja kalanteroidun elektrodin (n. 2t/cm^2) impedanssi.



Kuva 6.3. Kalanteroinnin vaikutus elektrodin impedanssiin.

Mittaus suoritettiin ilman referenssielektrodia, joten impedanssissa näkyvät sekä LTO-elektrodin että Li-vastaelektrodin vastukset. Koska vastaelektrodit olivat samanlaisia, voidaan impedanssikuvaajia keskenään vertailemalla saada käsitys vastusten suuruudesta: kennon, jossa on kalanteroimattoman LTO-elektrodi, vastukset ovat noin 60Ω ja kalanteroidulla LTO-elektrodilla puolestaan noin 4Ω . Vastukset siis pienentyvät huomattavasti, kun elektrodia kalanteroidaan.

Kuvassa 6.4 on esitetty kalanterointivoiman vaikutus elektrodin paksuuteen kolmella eri pinnoituspaksuudella.



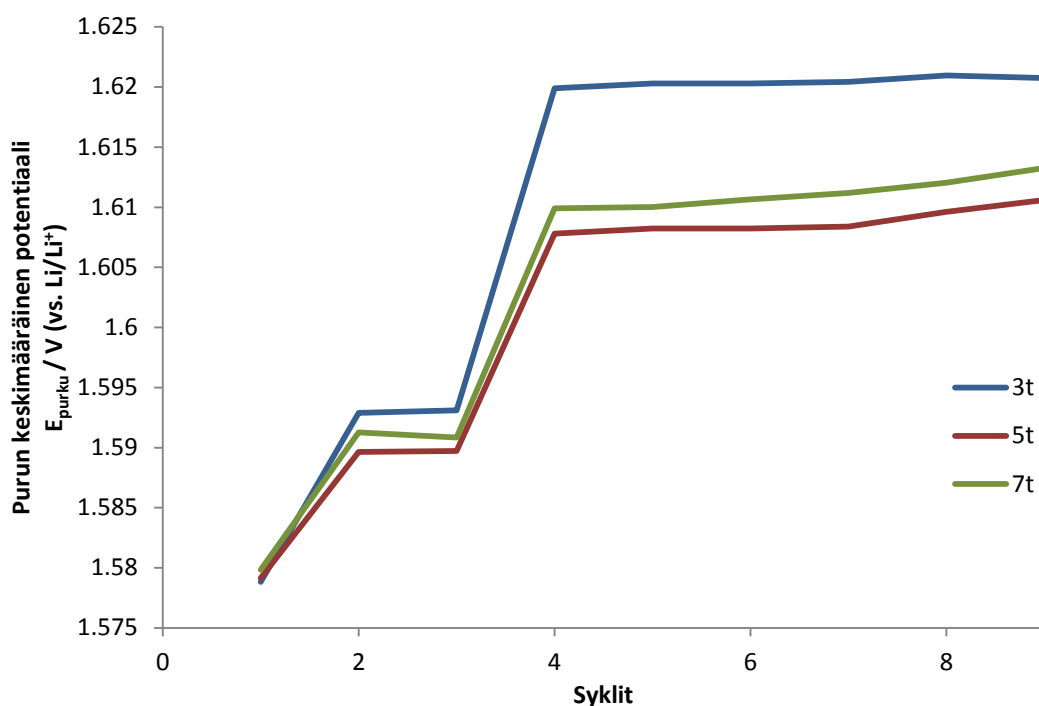
Kuva 6.4. Elektrodin paksuuden muutos kalanterointipaineen funktiona. Kuvan yläreunassa oleva akseli kuvaa kalanterointivoimaa elektrodia kohti ja alareunan akseli kalanterointivoimaa suhteutettuna elektrodin pinta-alaan (2,54 cm²). Elektrodin paksuus on mitattu 0, 3, 5, 7 ja 10 tonnilla kalanteroitaessa.

Tulosten perusteella jo vähäinen puristus muuttaa elektrodin paksuutta huomattavasti. Kun kalanterointivoima on yli 2 tonnia/cm², paksuus ei muutu enää merkittävästi. Märkäpaksuudesta riippumatta kalanteroitaessa elektrodin paksuus pienenee noin 30 % kalanteroimattomaan elektrodiin nähden. Jotta nähtäisiin myös kalanterointivoiman vaikutus sähkökemialliseen suorituskyykyyn, tutkittiin 240 μm märkäpaksuudella valmistettujen elektrodien toimintaa lataus-purkaustestissä litium-vastaelektrodin kanssa.

Kuvassa 6.5 on esitetty testien purun keskimääräinen potentiaali syklien määrän funktiona. Purun keskimääräinen potentiaali antaa kuvan elektrodin vastuksista purussa, mikä on akun käytön kannalta tärkeämpi kuin lataus. Se laskettiin kaavan (2.7) avulla, kun kennosta hyödynnetty energia ja purun kapasiteetti tunnettiin:

$$E(t) = \frac{\varepsilon}{C}$$

Koska tutkittava elektrodi on negatiivielektrodimateriaali ja kennon energiasisältö halutaan maksimoida, on negatiivielektrodin purun potentiaalin oltava mahdollisimman alhainen kaavojen (1) ja (2) perusteella.



Kuva 6.5. Purun keskimääräinen potentiaali syklauksen funktiona. Ensimmäinen sykli suoritettiin virralla 0,03 C, toinen ja kolmas virralla 0,2 C ja neljännessä lähtien käytetty virta oli 0,5 C.

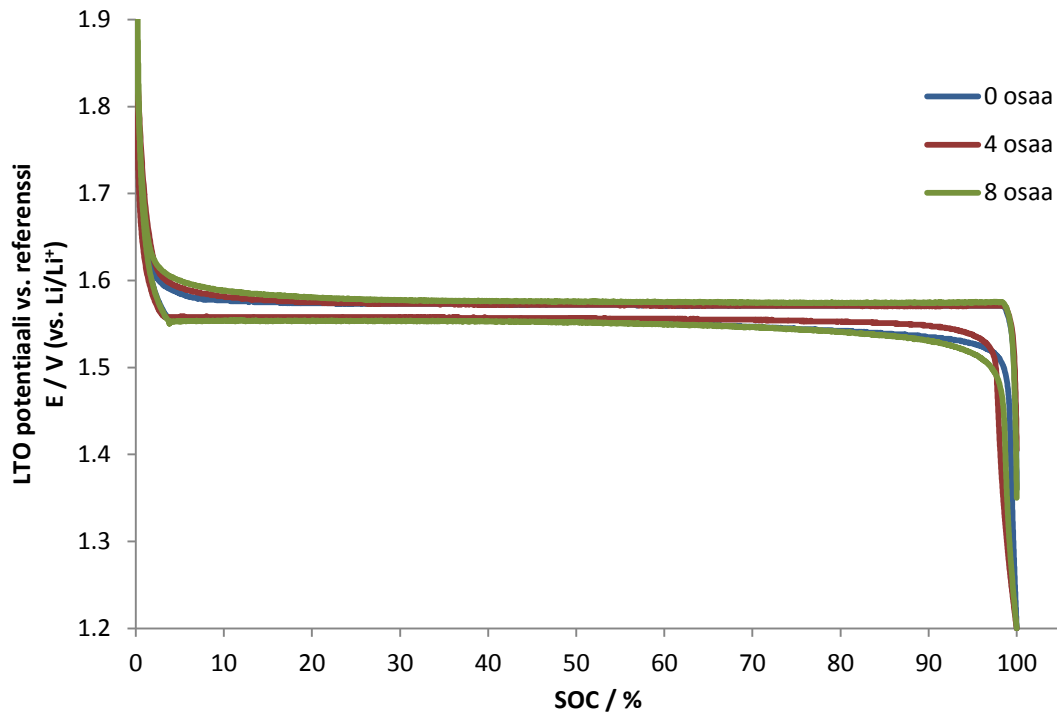
Kuten kuvasta 6.5 nähdään, ei eri kalanterointivoimien välillä ole suurta eroa, kun käytettävät virrat ovat pieniä. Kun virtaa kasvatetaan, havaitaan 3 t puristetun (vastaa 1,2 t cm⁻²) elektrodin purun potentiaalin olevan korkeampi kuin 5 t (2,0 t cm⁻²) ja 7 t (2,8 t cm⁻²) puristettujen elektrodien. 5 t ja 7 t puristuksen välillä alhaisempi potentiaali saavutettiin 5 tonnilla. Ero ei ole kuitenkaan kovin suuri, ja se voi johtua mittauksen epätarkkuudesta.

Elektrodin puristaminen tiivistää elektrodin rakennetta, parantaa kontakteja partikkelien välillä eli pienentää elektrodin vastuksia, mikä havaitaan alhaisempana purun keskimääräisenä potentiaalina. Tulosten perusteella 5t puristus on optimaalinen, sillä elektrodin paksuus ei pienene eivätkä vastukset alene merkittävästi puristusvoimaa

kasvattamalla. Kalanterointivoiman kasvattamisella liian suureksi oli lisäksi epäsuotuisa käytännön vaikutus. Suurivoimaisen kalanteroinnin jälkeen elektrodi kääntyi rullalle, mikä johtui luultavasti virrankerääjän ja elektrodimateriaalin erilaisesta elastisuudesta kovan paineen alla. Rullalle kääntyvät elektrodit vaikeuttivat huomattavasti kennojen kasaamista. Koska rullautumisefekti oli huomattavasti pienempi 5 tonnilla puristettaessa kuin 7 tonnilla puristettaessa, ja koska tulosten perusteella 5 t puristus oli optimaalinen, valittiin se standardipuristusvoimaksi myöhemmille testeille.

6.3 Hiilen määrä

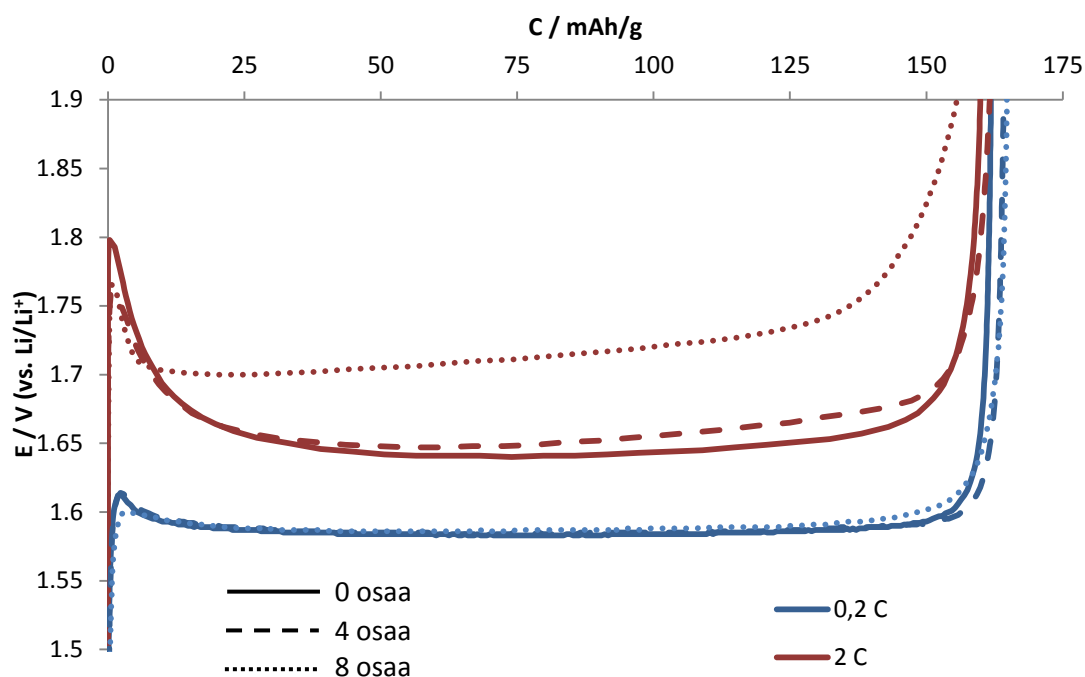
Luvussa 3.2 esitettiin kirjallisuusviitteitä, joissa saadut tulokset litiumtitanaattielektrodin hiilipitoisuuden ja suorituskyvyn välillä ovat hyvin ristiriitaisia. Hiilen määrän vaikutusta lähdettiin tutkimaan vertaamalla eri hiilimäärillä valmistettuja elektrodeja. Tutkitut reseptit olivat 100/5/0, 100/5/4 ja 100/8/8 (LTO/PVDF/C65). Elektrodiin, jossa on 8 osaa hiiltä, jouduttiin lisäämään enemmän sideainetta, jotta elektrodin mekaaninen kestävyys säilyi riittävänä. Kuvassa 6.6 on esitetty T2 elektrodi hiilimäärillä 0, 4 ja 8 osaa hiiltä.



Kuva 6.6. Hiilen määrän vaikutus elektrodin toimintaan 0,03 C virralla puolikennolla mitattuna.

Kuvasta 6.6 nähdään, että kaikki elektrodit toimivat eikä suurta eroa ole havaittavissa pienellä virralla. Litiumtitanaatti T2 siis toimii myös ilman hiiltä, mutta miten sen johtavuusominaisuudet vertautuvat hiilellisiin? Asiaa tutkittiin suuremmilla virroilla.

Kuvassa 6.7 on esitetty T2-elektrodin potentiaali kapasiteetin funktiona eri hiilimäärillä 0,2 C ja 2 C virralla.

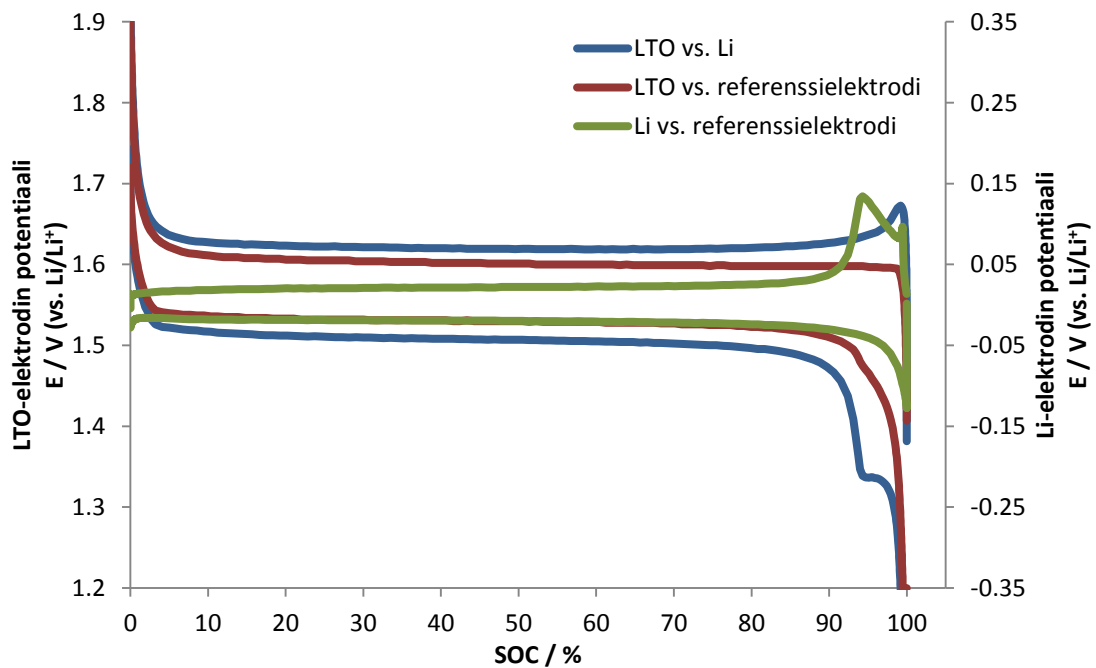


Kuva 6.7. T2-elektrodi eri hiilimäärillä 0,2 C ja 2 C virralla. Mitattu vastaelektrodina litium ilman referenssiä ohuella (0,26 mm) separaattorilla.

Kuvan 6.7 perusteella hiilen määrällä ei ole vaikutusta elektrodin purkukapasiteettiin 0,2 C virralla. Edes virran kymmenkertaistaminen ei vaikuta kapasiteettiin merkittävästi hiilettömän ja 4 osaa hiiltä sisältävän elektrodin välillä. 2 C virralla 8 osaa hiiltä sisältävä elektrodin purkupotentiaali kasvaa huomattavasti ja saavutettava kapasiteetti on alhaisempi kuin muilla elektrodeilla. Ero ei kuitenkaan välttämättä johdu hiilen määrästä, vaan elektrodien erilaisesta sideainemäärästä. Hiilettömällä ja 4 osaa hiiltä sisältävällä elektrodilla sideaineen ja litiumtitanaatin suhde on sama (100:5), mutta 8 osaa sisältävällä elektrodilla sideainetta jouduttiin lisäämään huomattavasti enemmän (100:8), jotta elektrodi kestäisi käsittelyä ja testejä murene-matta. Koska sideaine ei johda sähköä, voi sen suurempi määrä vaikuttaa heikentävästi elektrodin johtavuusominaisuuksiin, mikä nähdään kohonneena purku-potentiaalina.

Kaksielektrodimittauksen tuloksista ei voi kuitenkaan tehdä liian pitkälle meneviä johtopäätöksiä, sillä litiumvastaelektrodin rooli tuloksissa on merkittävä etenkin purkupotentiaalin kannalta. Purussa litiumia poistuu litiumtitanaattielektrodilta ja saostuu litiumelektrodin pinnalle. 2 C virtaa suuremmilla virroilla litiumin nukleaatio- tai saostumisylipotentiaali nosti potentiaalin 1,9 V katkaisurajaan heti purun alussa. Tästä voi päätellä, että litiumelektrodin ylipotentiaalin vaikutus kokonaisen yli mitattavaan potentiaaliin on merkitsevä. Lisäksi latauksessa kuvan 6.1 kaltainen olkapää latauksen lopussa häiritsi mittausta, joten mittaus päätettiin uusia kolmielektrodikytkennän avulla.

Mittauksessa haluttiin päästä eroon litiumelektrodin ylipotentiaalista, josta muodostuu merkittävä virhe suurilla virroilla, jolloin pienet erot litiumvastaelektrodeissa systeemien välillä voi johtaa tulosten väärin tulkintaan. Kuvassa 6.8 on esitetty hiilettömän elektrodin potentiaali mitattuna sekä referenssielektrodiä että vastaelektrodiä vasten.

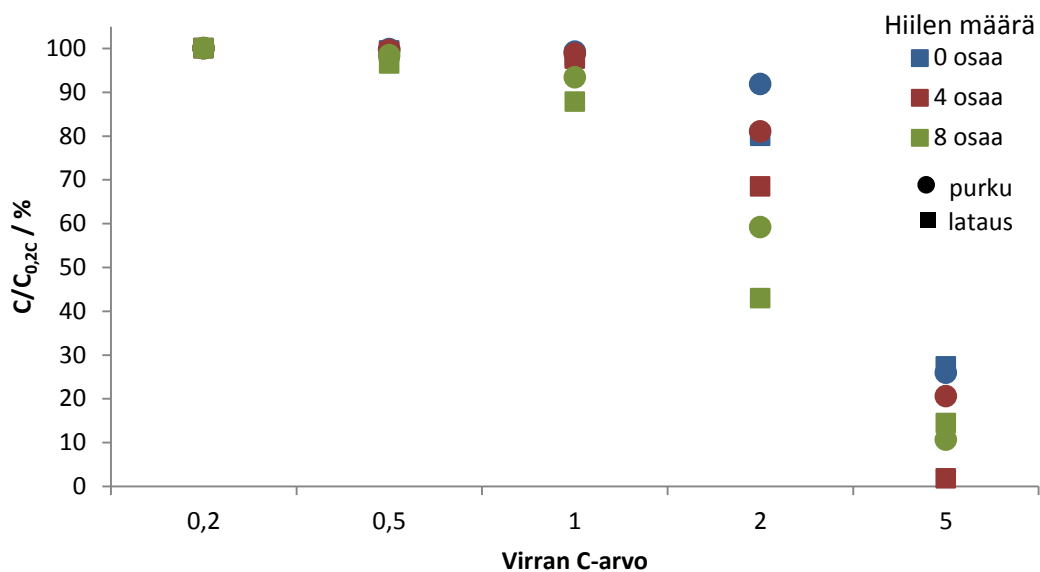


Kuva 6.8. T2 100/5/0-elektrodin potentiaali latausasteen funktiona kolmielektrodikytkennällä mitattuna. Punainen viiva kuvaa referenssielektrodilla mitattua työelektrodin (LTO) potentiaalia 0,5 C virralla. Lataus tapahtuu potentiaalista 1,9 V potentiaaliin 1,2 V (vs. Li/Li⁺), noin 1,55 V potentiaalissa, ja purku vastaavasti 1,2 - 1,9 V noin 1,6 V potentiaalissa. Sininen viiva kuvaa potentiaa-

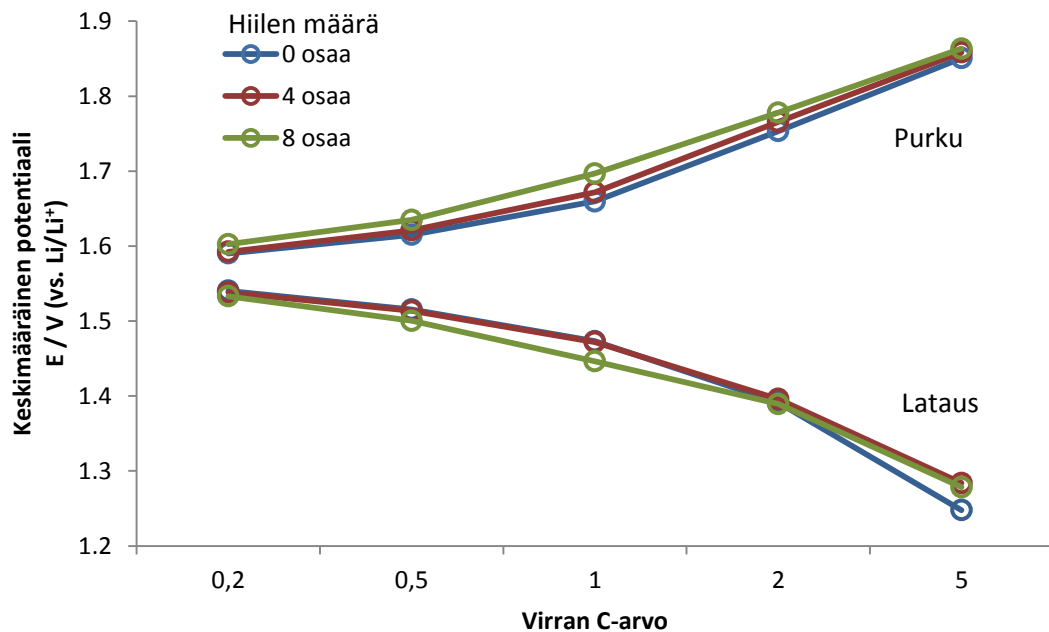
lia työ- ja vastaelektroдин (Li) välillä. Vihreä viiva kuvaa referenssielektrodilla mitattua vastaelektroдин potentiaalia, eli punaisen ja sinisen viivan eroa.

Referenssielektroдин avulla työelektroдин potentiaali saadaan erotettua vastaelektroдин potentiaalista. Tällä tavalla päästään muun muassa eroon Li-vastaelektroдин aiheuttamasta olkapää-ilmiöstä sekä purun alussa olevasta litiumin ylipotentiaalista. Kuvasta 6.8 nähdään, että saman elektroдин potentiaalikuvaaja muuttuu dramaattisesti, kun jännite on mitattu työ- ja vastaelektroдин välillä (sininen viiva) verrattuna potentiaaliin, joka mitataan työ- ja referenssielektroдин välillä. Potentiaaliero selittyy litiumvastaelektroдин ylipotentiaalilla (vihreä viiva) ja separaattorin iR-häviöillä. Olkapään kohdalla vastaelektroдин potentiaali kasvaa (ylempi vihreä viiva), mikä aiheuttaa olkapään koko kennon yli mitattuun potentiaaliin. Käytetyssä kennossa kolmielektrodivalokfiguraation käyttö vaatii kuitenkin paksun separaattorin käyttöä, mikä lisää systeemin iR-vastuksia merkittävästi alentaen saavutettavaa kapasiteettia suurilla virroilla.

Kuvassa 6.9 on esitetty elektroдин kapasiteetti ja kuvassa 6.10 keskimääräinen potentiaali eri virran arvoilla. Kuvan 6.9 kapasiteetit on suhteutettu 0,2 C virralla saavutettavaan kapasiteettiin. Näin voidaan pienet erot elektrodivien kapasiteeteissa sivuuttaa ja helpommin vertailla elektrodivia keskenään. Kuten kuvasta 6.9 nähdään, kolmielektrodivittauksessa vaadittavan paksun (1,55 mm) separaattorin iR-häviöt laskevat saavutettavaa kapasiteettia merkittävästi jo 2 C virralla, kun ohuempaa separaattoria käytettäessä kapasiteeteissa ei ole juurikaan eroa (kuva 6.7).



Kuva 6.9. Hiilen määrän vaikutus elektrodin suorituskykyyn eri virran suuruuksilla. Neliöt kuvaavat latauskapasiteettia ja ympyrät purkukapasiteettia. Mittaus on suoritettu kolmielektrodikytkennällä paksulla (1,55 mm) separaattorilla.

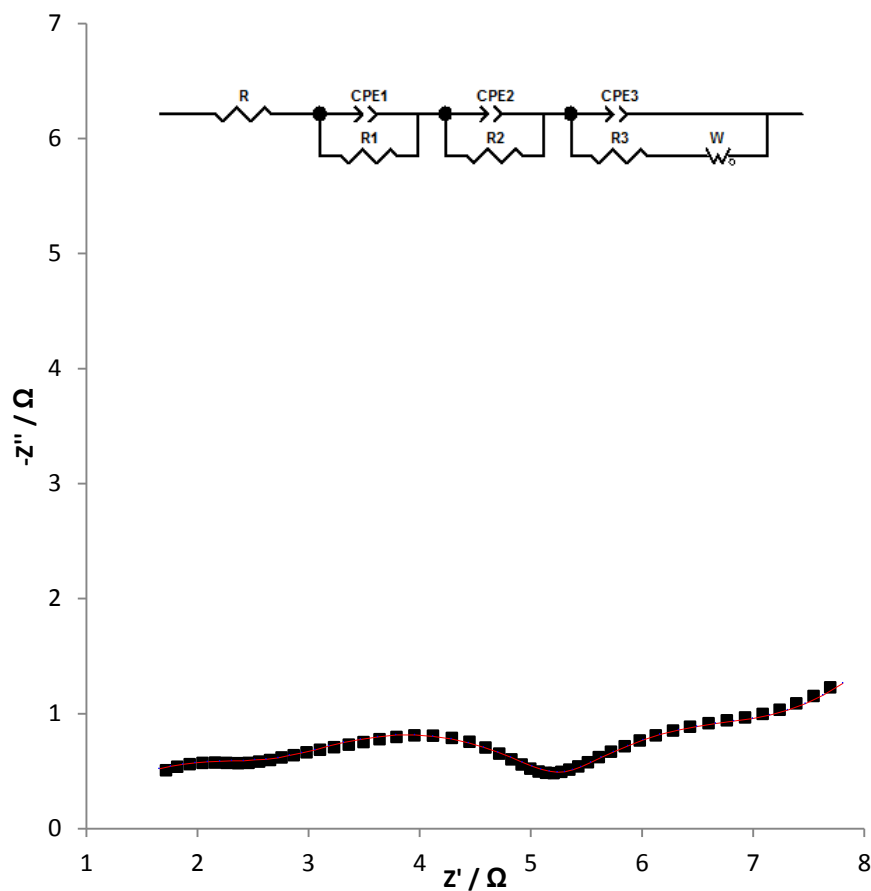


Kuva 6.10. Hiilen määrän vaikutus T2 elektrodin keskimääräiseen potentiaaliin latauksessa ja purussa erisuuruusilla virroilla. Mittaus on suoritettu kolmielektrodikytkennällä paksulla (1,55 mm) separaattorilla.

Kuvasta 6.9 nähdään myös, että hiilettömällä elektrodilla saavutetaan merkittävästi paremmat kapasiteetit 1 C ja sitä suuremmilla virran arvoilla. Purun ja latauksen kapasiteetti laskee hiilimäärän ja virran kasvaessa. Ilmiölle on useita mahdollisia syitä sideaineen määrän vaikutuksen lisäksi. Koska elektrodien kapasiteetin haluttiin olevan mahdollisimman tarkasti samat, hiilelliset elektrodit ovat massaltaan suurempia ja siten myös paksumpia. Luvussa 2.2.1 kerrottiin, että suorituskky suurilla virrantiheyksillä laskee, kun elektrodin paksuus kasvaa. Ilmiö liittyy litiumionien heikompaan kuljetukseen huokosissa, joiden suhteellinen pituus kasvaa elektrodin paksuuden kasvaessa. Näin ollen hiilimäärän kasvaessa elektrodin suorituskky suurilla virrantiheyksillä heikkenee. Selityksessä ei kuitenkaan ole huomioitu hiilen huokoista luonnetta, mikä tarkoittaa, että elektrodin suhteellisen huokoisuuden tulisi kasvaa hiilimäärän kasvaessa. Toinen mahdollinen syy hiilelisten huonompaan suorituskkyyn liittyy elektrodien erilaiseen sideaineen ja partikkelien lukumäärän (tai pinta-alan) suhteeseen. Hiilellisissä elektrodeissa on suhteessa vähemmän sideainetta, mikä voi johtaa heikompaan partikkelien väliseen sitoutumiseen. Vaikka tämä ei johtaisikaan näkyvään elektrodin hajoamiseen, huonompi kontakti partikkelien välillä voi johtaa huonompaan suorituskkyyn. Tämän tulisi näkyä keskimääräisen potentiaalin kasvuna purussa ja laskuna latauksessa (kuva 6.10). Kuvan 6.10 perusteella hiilimäärä ei kuitenkaan vaikuta merkittävästi purun tai latauksen keskimääräiseen potentiaaliin. Tästä voidaan päätellä, että kaksielektrodimitauksessa havaitut erot potentiaalissa johtuvat pääosin litiumvaste-elektrodista. Keskimääräinen potentiaali antaa kuitenkin vain melko karkean kuvan systeemissä vallitsevista yli potentiaaleista ja iR-häviöistä. Voikin olla, että kennon muut vastukset ovat suurilla virroilla niin vallitsevia, että hiilen määrän vaikutuksista ei voida tällä tavalla sanoa mitään.

Impedanssianalyysillä kennon separaattorista ja virrankerääjistä aiheutuvat iR-häviöt voidaan erottaa elektrodin resistanssista ja aineensiiirrosta. Hiiletöntä ja 4 osaa hiiltä sisältävästä elektrodista mitattiin impedanssi latausastevälillä 20 - 80 %, 20 %:n välein referenssielektrodin avulla. Kirjallisuudessa yleensä esitettyjen tulosten vastaisesti litiumtitanaatin impedanssispektrissä havaittiin kolme aikavakiota hiilien määrästä riippumatta. Ensimmäinen aikavakio havaittiin korkeimmilla taajuuksilla ja toinen hieman matalammilla taajuuksilla. Kolmas aikavakio sijaitsi matalilla

taajuuksilla päällekkäin diffuusiosta aiheutuvan vasteen kanssa, mikä havaittiin kaarevana diffuusiovasteena. Impedanssimittaukset sovitukseen on esitetty liitteessä 1. Kuvassa 6.11 on esitetty impedanssituloksiin sovitettu ekvivalenttipiiri sekä 4 osaa hiiltä sisältäneen elektrodin impedanssin sovitus latausasteessa 40 %. Taulukossa 6.2 on vertailtu hiilettömän ja 4 osaa hiiltä sisältävän elektrodin vastuksia impedanssimittauksen tulosten perusteella.

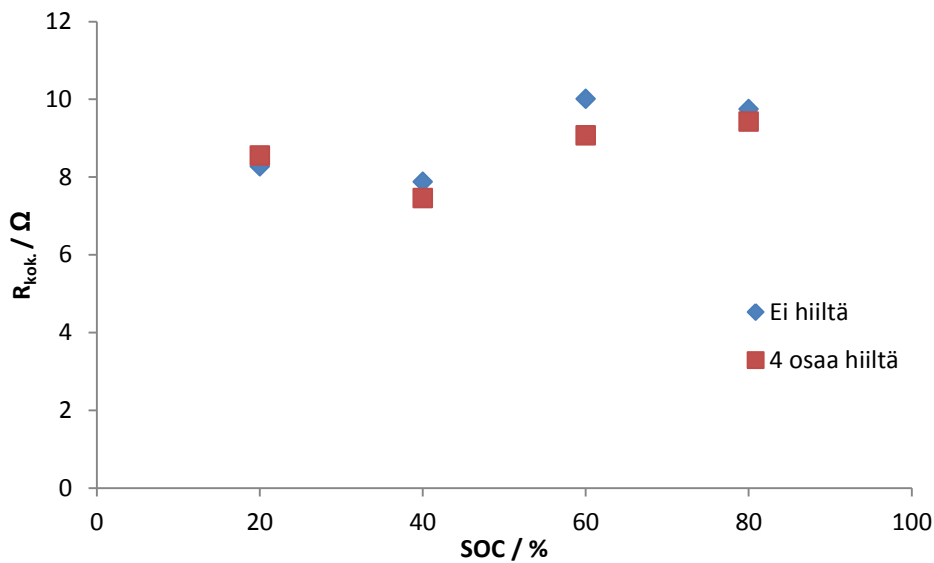


Kuva 6.11. 4 osaa hiiltä sisältäneen elektrodin impedanssi taajuvälillä 100 kHz - 10 mHz 40 % SOC:ssa. Mustat neliöt kuvaavat mitattuja pisteitä ja punainen viiva tehtyä sovitystä. Ylhäällä on sovitukseen käytetty sijaiskytkentä.

Taulukko 6.2. Mittauksen vastuselementtien arvot 40 % SOC:ssa hiilettömälle ja 4 osaa hiiltä sisältävälle elektrodille. Annettu virhe on sovituksen virhe.

Elektrodi	R / Ω	R1 / Ω	R2 / Ω	R3 / Ω	R _{kok.} / Ω
Hiiletön	$0,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	7,9
4 osaa hiiltä	$0,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$	7,5

Vastuselementti R kuvaa kennon ohmisia vastuksia, jotka ovat hyvin samansuuruiset molemmissa kennoissa. Vastusten R1, R2 ja R3 fysikaalinen merkitys ei ole täysin selvä. Kirjallisuudessa litiumtitanaattielektroдин impedanssimittaukset on yleensä sovitettu Randlesin piiriin (yksi aikavakio, kuva 4.4), jossa ohmisten vastusten lisäksi vaikuttaa elektrodin varauksensiirtovastus. Korkean taajuuden ylimääräinen aikavakio voi johtua esimerkiksi elektrodin ja virrankerääjän välisestä huonosta kontaktista. Matalilla taajuuksilla esiintyvä kolmas puoliympyrä saattaa johtua partikkelien kokojakaumasta: erikokoisilla partikkeleilla litiumionien karakteristinen diffuusioaika muuttuu (kaava 2.9). Tämä johtaa Osaka *et al.* [107] mukaan diffuusiota kuvaavan suoran osan käyristymiseen. Tätä kokojakaumasta johtuvaa efektiä he mallinsivat impedanssisovituksessaan kahdella eri Warburgin-elementin ja vastuksen rinnankytkennällä. Oli eri aikavakioiden fysikaalinen alkuperä mikä tahansa, impedanssimittauksen perusteella elektrodien kokonaisvastukset (summa kaikista vastuksista, kuva 6.12) on hyvin samaa luokkaa latausasteesta riippumatta, eikä hiilen määrällä näy olevan vaikutusta tämänkään mittauksen perusteella. Samanlaiset johtavuusominaisuudet selittävät elektrodien hyvin samankaltaisen suorituskyvyn eri C-arvoilla ladattaessa ja purettaessa.



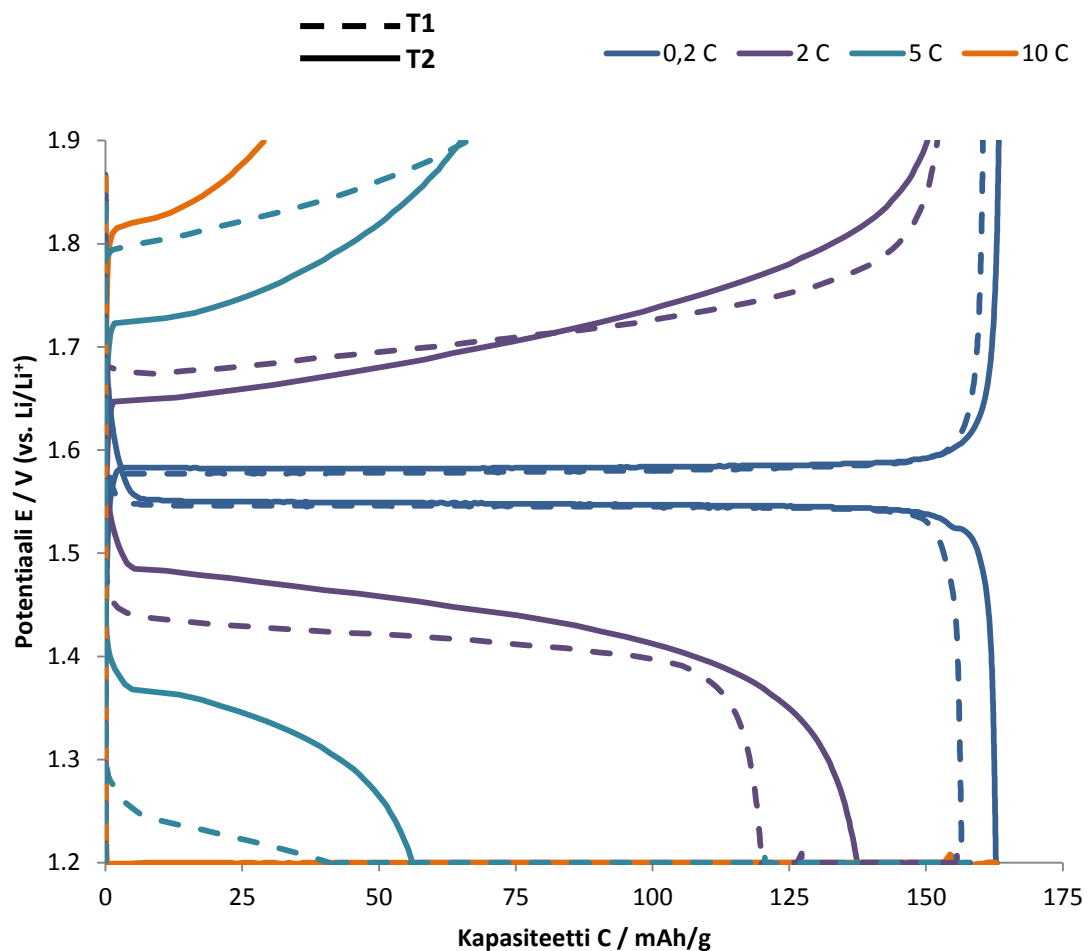
Kuva 6.12. Elektrodien kokonaisvastukset.

6.4 Partikkelirakenteen vaikutus

Litiumtitanaattimateriaalit T1 ja T2 ovat partikkelirakenteeltaan hyvin erilaisia. T2 koostuu nanopartikkelien muodostamista sekundääripartikkeleista ja T1 partikkelit olivat muutamia mikrometrejä. T2 on siis suunniteltu toimimaan paremmin suurilla lataus- ja purkuvirroilla kuin T1, mutta miten partikkelirakenne oikeastaan vaikuttaa elektrodin toimintaan? Materiaalien suorituskkyä tutkittiin puolikennoissa (litium vastaelektrodina) ja kokokennoissa (rautafosfaatti positiivielektrodina) syklaustestien avulla erisuuruusilla virran arvoilla. Luvussa 6.5 tutkittiin materiaalien diffuusiokertoimia GITT- ja impedanssimittauksen avulla.

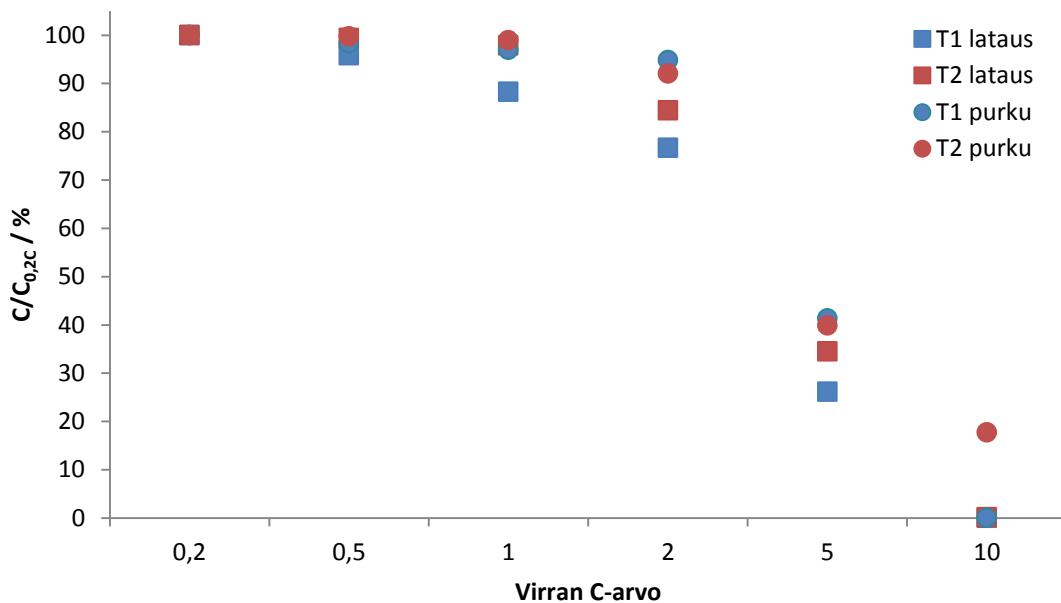
6.4.1 T1 ja T2 puolikennoissa

T2-elektrodia verrattiin T1-elektrodiin reseptillä 100/5/0. Kuvassa 6.13 on esitetty elektrodien potentiaali kapasiteetin funktiona, kun elektrodeja ladattiin ja purettiin eri virran C-arvoilla vastaelektrodina metallinen litium. Testit suoritettiin referenssi-elektrodin avulla. Kuvasta on selkeyden vuoksi poistettu mittaukset 0,5 C ja 1 C virroilla.



Kuva 6.13. Reseptillä 100/5/0 (LTO/PVDF/C65) valmistetun T1- (katkoviiva) ja T2-elektrodin (viiva) lataus ja purku eri C-arvoilla. Vastaelektrodina litium, potentiaali on mitattu litiumreferenssielektrodia vasten. Käyrät, jotka päättyvät potentiaaliin 1,2 V kuvaavat latausta ja potentiaaliin 1,9 V päättyvät puolestaan purkua.

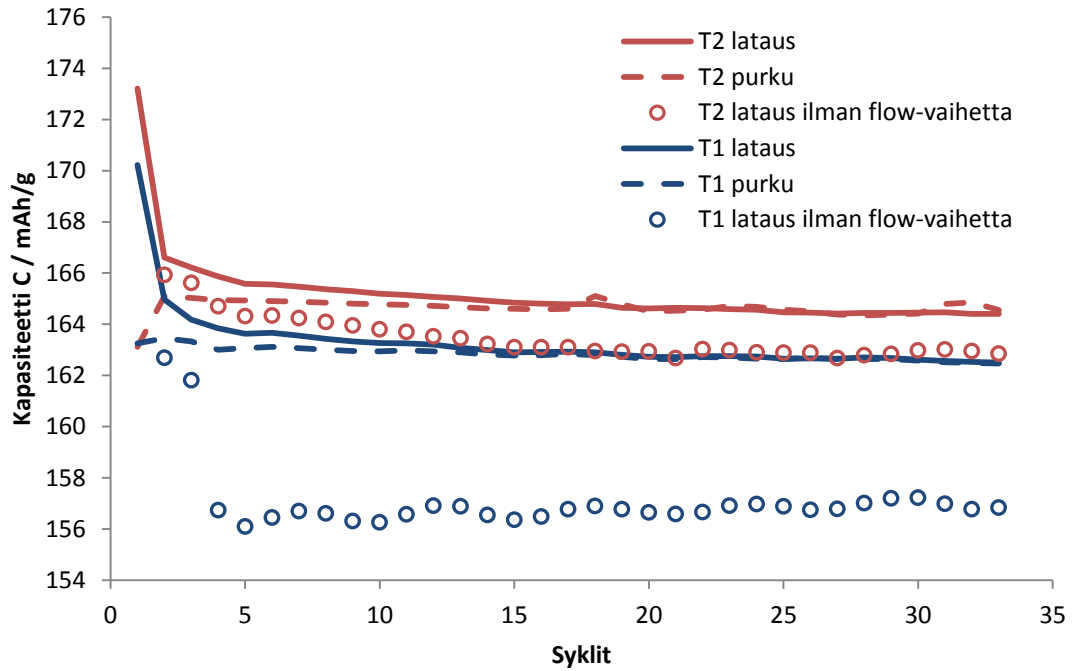
Ladattaessa potentiaalihäviöt vaikuttavat olevan suuremmat T1-elektrodilla virroilla 2 C ja 5 C, mutta 2 C virralla purettaessa potentiaalieron elektrodien välillä ei ole yhtä suuri. Tämä voi johtua siitä, että ladattaessa partikkelirakenteella on enemmän merkitystä kuin purettaessa. T1-elektrodilla saavutetaan hieman alhaisemmat kapasiteetit kuin T2-elektrodilla jopa aivan pienillä virroilla. Tätä kapasiteettiero voidaan kompensoida esittämällä kapasiteetit suhteutettuna 0,2 C virralla saavutettuun kapasiteettiin (kuva 6.14).



Kuva 6.14. Kapasiteetit suhteutettuna 0,2 C virralla saatuihin kapasiteetteihin.

Kuvasta 6.14 nähdään, että T2-elektrodilla saavutetaan myös suhteessa paremmat kapasiteetit ladattaessa. 1 C virralla T1-elektrodiin saadaan ladattua vain noin 90 % todellisesta kapasiteetista, kun T2-elektrodilla ollaan vielä hyvin lähellä 100 %. 5 C virtaan asti kapasiteettiero latauksessa pysyy suunnilleen samana, kun purkukapasiteetissa ei ole juurikaan eroa. Elektrodeja purettaessa ero kapasiteetissa saadaan vasta 10 C virralla: T1-elektrodista ei saada purettua lainkaan virtaa kun T2-elektrodilla saavutetaan 20 % elektrodin todellisesta kapasiteetista. Tulosten perusteella nanorakenne vaikuttaa ensisijaisesti lataukseen niin kapasiteetin kuin potentiaalinkin suhteen.

Materiaalien eroja tutkittiin myös hieman pidempiaikaisessa testissä ilman referenssielektrodia. Kuvassa 6.15 on esitetty T1- ja T2-elektrodien purku- ja latauskapasiteetit, kun kennoja ladattiin ja purettiin ohjelmalla 0,03 C, 2 x 0,2 C ja 30 x 0,5 C.



Kuva 6.15. T1- ja T2-elektrodien kapasiteetin kehitys ohjelmalla 0,03 C, 2 x 0,2 C ja 30 x 0,5 C. Latauksen ja purun kapasiteetit lähestyvät toisiaan, eli coulombinen hyötysuhde lähenee 100 %. T1-elektrodilla pienempi osuus kapasiteetista latautuu tasavirtavaiheessa, mikä kasvattaa lataukseen kuluvaa aikaa.

Kuvasta 6.15 nähdään, että T2-elektrodilla saavutettiin suurempi kapasiteetti kuin T1-elektrodilla. Ilmiö toistui kaikilla tutkituilla T1- ja T2-elektrodeilla, joten saattaa olla mahdollista, että kyseessä on materiaalien välinen ero: T2:lla saavutetaan suurempi osuus teoreettisesta kapasiteetista kuin T1:llä. Kuvasta nähdään myös, että ensimmäisellä syklillä (0,03 C) purun ja latauksen kapasiteetin välinen ero on hyvin suuri. T2-elektrodilla tämä ero on huomattavasti suurempi kuin T1-elektrodilla. Eron

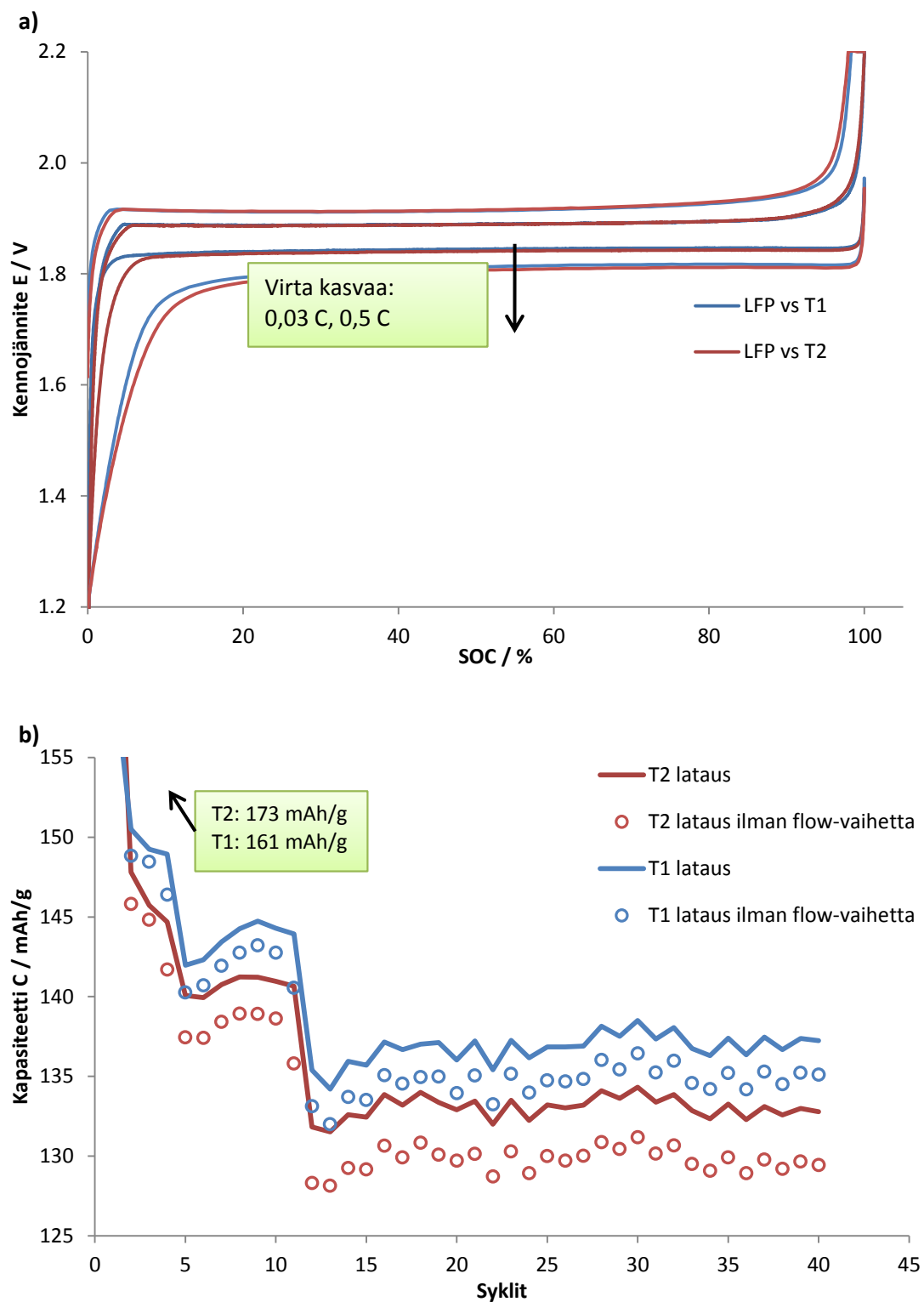
voi selittää nanokokoisen T2-materiaalin suuremmalla pinta-alalla. Ensimmäisen latauksen aikana kennossa olevat epäpuhtaudet reagoivat, mikä kasvattaa laskennallista kapasiteettia. Suuremmalla pinta-alalla tapahtuu enemmän sivureaktioita, joten myös kapasiteettiero on suhteessa suurempi. Syklauksen edetessä irreversiibelit sivureaktiot kuluvat loppuun ja coulombinen hyötysuhde lähestyy 100 %:a.

Kuva 6.15 varmistaa myös kolmielektrodimitauksella saadun tuloksen: suurin ero materiaalien välillä on latauksessa. Vertaamalla kuvan katkoviivalla esitettyä kokonaispurkukapasiteettia palloilla esitettyyn, ilman flow- eli tasapotentiaalivaihetta saavutettavaan kapasiteettiin huomataan, että T1-elektrodin latauskapasiteetista suurempi osa koostuu flow-vaiheessa ladatusta kapasiteetista kuin T2-elektrodin tapauksessa. Koska flow-vaihe on melko hidas verrattuna tasavirtavaiheeseen, voidaan T2-elektrodi käytännössä ladata nopeammin kuin T1-elektrodi. Ilmiö on sama kuin kuvan 6.13 latauksessa havaittu ero.

T1- ja T2-elektrodien stabiilisuudessa ei lyhyen testin aikana havaittu eroa. Koska pitkiä testejä ei voi suorittaa Li-vastaelektrodilla, tutkittiin elektrodien toimintaa myös LFP-elektrodia vasten. Samalla koeolosuhteet simuloivat oikean akun olosuhteita, joissa litiumioneja on rajallinen määrä ja litiumtitanaatti on negatiivielektrodina.

6.4.2 LFP vs. LTO ja raudan liukeneminen

Litiumtitanaattimateriaalien toimintaa tutkittiin kokokennossa litiumrautafosfaattielektrodin kanssa. LFP- ja LTO-elektrodien kapasiteeteiksi pyrittiin saamaan toisiaan lähellä olevat arvot, jotta kennossa ei olisi ylimääräistä massaa. Näin kenno kuvaisi todellista, kaupallista kennoa paremmin. Kuvassa 6.16a on esitetty LFP-LTO-kennon kennojännite latausasteen funktiona 0,03 C, 0,2 C ja 0,5 C virralla. Kuvassa 6.16b on samojen kennojen kapasiteetti syklauksen edetessä.



Kuva 6.16. LFP-LTO-kokokennojen toiminta T1- ja T2-negatiivielektrodeilla a) Kennojännite latausasteen funktiona 0,03 C, 0,2 C ja 0,5 C virralla. b) Kapasiteetin kehitys syklausen edetessä ohjelmalla 0,03 C, 2 x 0,2 C, 7 x 0,5 C, 30 x 1,0 C.

Kuvasta 6.16 nähdään, että kennojen toiminta ei juuri riipu käytetystä litiumtitanaattimateriaalista. Kennojen jännitteissä ei havaittu eroja, ja saavutettavaa kapasiteettia rajoittaa LFP-elektrodi. Myös latauksen flow-osuus on hyvin samansuuruinen riippumatta litiumtitanaatin partikkelirakenteesta. Myöskään purkukapasiteetissa ei ollut eroa. Kennon toimintaan ei siis vaikuta, onko käytetty LTO-materiaali tyyppiä T1 vai T2, sillä rautafosfaatti on sekä kapasiteetiltaan että reaktionopeudeltaan systeemiä rajoittava elektrodi.

T1- ja T2-elektrodien stabiilisuutta haluttiin tutkia LFP-positiivielektrodia vasten. Kun lyhyemmät kokokennotestit lopetettiin, havaittiin kuitenkin erikoinen ilmiö: negatiivielektrodin ympärille, mittauskennon pohjalle oli muodostunut musta rinkula (kuva 6.17). Se analysoitiin atomiemiassiospektrometrillä, ja rinkulan todettiin olevan rautaa.

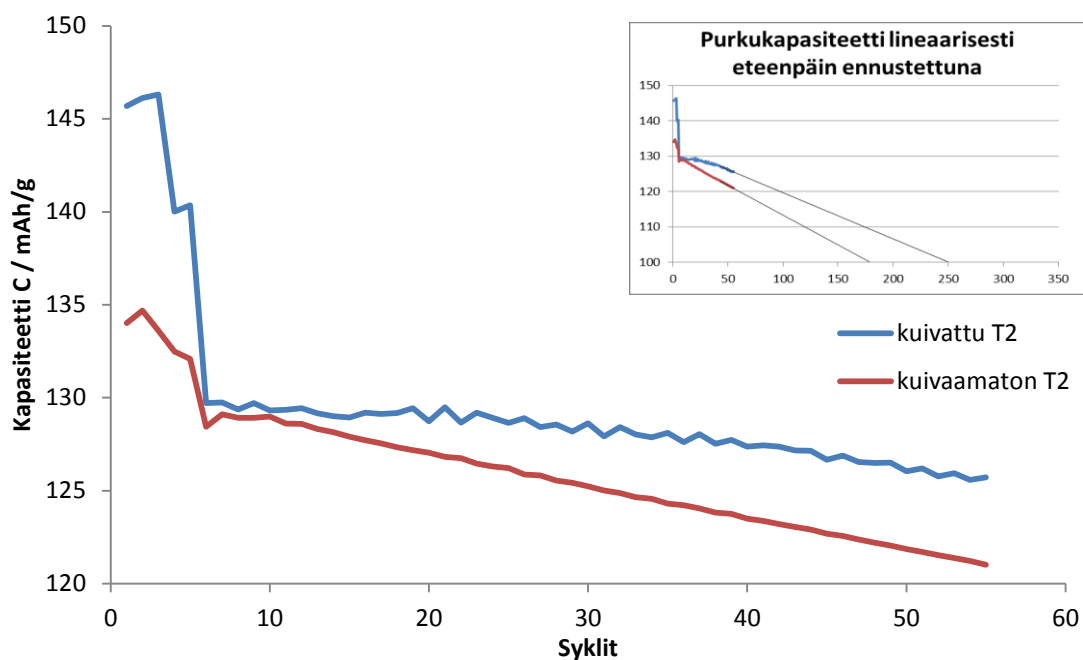


Kuva 6.17. Negatiivielektrodin ympärille muodostunut musta rinkula.

Havainto on yllättävä, sillä litiumrautafosfaatin on raportoitu olevan hyvin stabiili, eikä raudan yleisesti katsota kärsivän vastaavista liukenemisongelmista kuin mangaani LMO-elektrodeissa. Rautafosfaatin on kuitenkin raportoitu liukenevan kahdesta syystä. Jos akkuun on päässyt kokoamisvaiheessa kosteutta, reagoi

elektrolyytin litiumsuola (LiPF_6) sen kanssa muodostaen vetyfluoridia. Vetyfluoridi eli HF on vahva happo ja hyvin syövyttävä, ja sen on havaittu aiheuttavan mm. raudan liukenemista litiumrautafosfaatista. [44, 45] Jos litiumrautafosfaattia on säilytetty kosteissa olosuhteissa, se voi reagoida ilman kosteuden kanssa. Tällä tavalla vanhentuneesta litiumrautafosfaatista voi liueta rautaa. [108] Elektrolyyttiin liuennut rauta saostuu negatiivisemmalla elektrodilla.

Raudan liukenemisen syytä lähdettiin tutkimaan kokoamisvaiheen kosteuden kannalta. Litiumtitanaatti adsorboi huokosiinsa hyvin paljon vettä, mutta adsorption on raportoitu olevan hyvin reversiibeli [109]. LFP-elektrodin raudan liukenemisen ja T2-elektrodin kuivauksen yhteyttä tutkittiin kokoamalla täysin kuivaamaton sekä tavalliseen tapaan kuivattu T2-elektrodi kokokennoiksi (kuva 6.18).



Kuva 6.18. Kuivaamaton T2-elektrodi ja tavalliseen tapaan kuivattu T2-elektrodi LFP-positiivielektrodia vasten syklausohjelmalla 0,03 C, 2 x 0,2 C, 2 x 0,5 C, 50 x 1,0 C. Pienemmässä kuvassa kapasiteetit ekstrapoloidaan lineaarisesti eteenpäin.

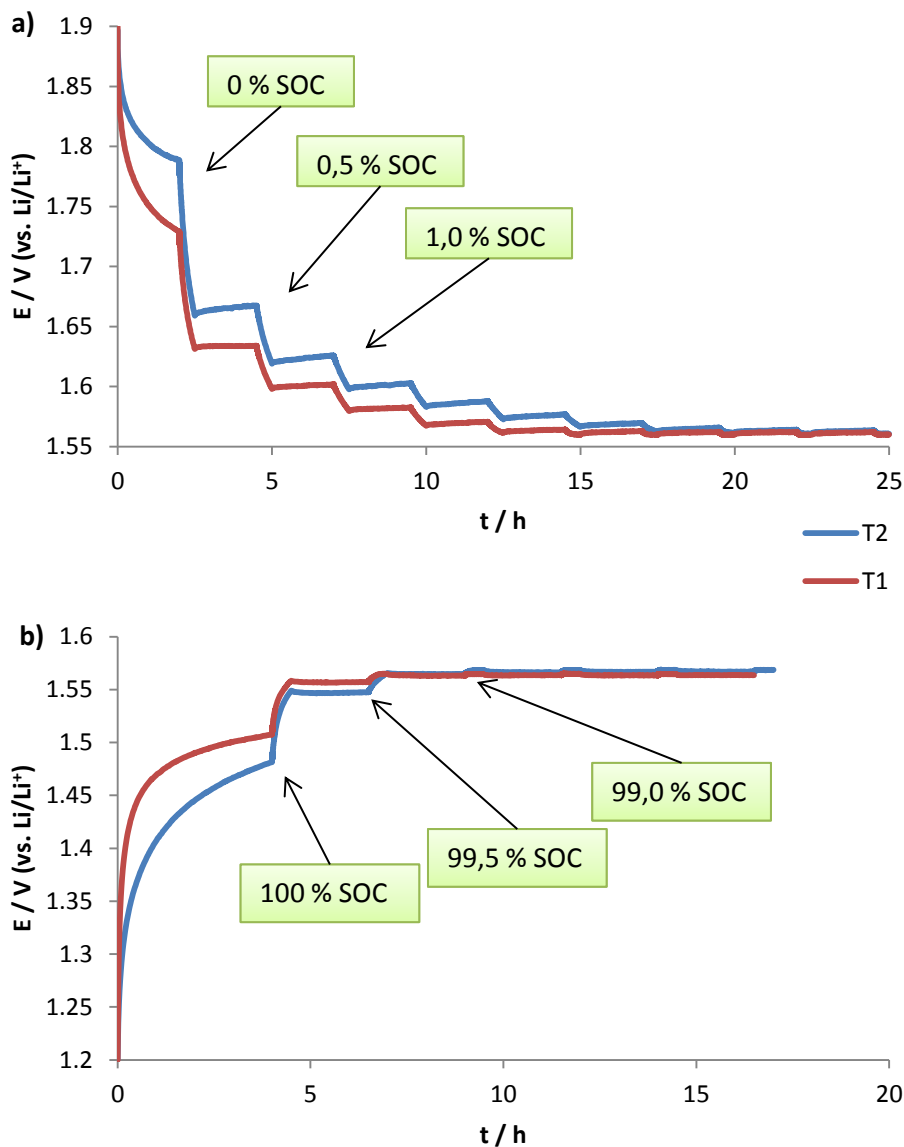
Kuivaamattoman negatiivielektrodin sisältävän kennon kapasiteetti laskee hieman jyrkemmin kuin tavallisesti kuivatun kennon. Lineaarisesti eteenpäin ennustettuna kuivaamattoman T2-kennon kapasiteetti laskee alle 80 % lähtökapasiteetista noin 175 syklin kohdalla, kun kuivatun T2-kennon kapasiteetti kestää noin 250 sykliä. Testin jälkeen kennot avattiin ja negatiivielektrodille ja kennon pohjalle saostuneen raudan määrä analysoitiin atomiemissiospektrometrin avulla. Analyysin tuloksen perusteella molemmissa oli rautaa yhtä paljon, kussakin noin 70 µg, mikä vastaa noin 1 %:a LFP-elektrodin raudasta.

Koska kuivauksen lisäksi myöskään syklien määrällä ei ollut suurta vaikutusta raudan liukenemiseen, on LFP todennäköisesti päässyt vanhenemaan kesän lämpimien ja kosteiden olosuhteiden vuoksi. Cuisiner *et al.* mukaan raudan ikääntymisprosessi on ainakin jossain määrin reversiibeli: 600 °C lämmityksen Arkasukehässä pitäisi regeneroida alkuperäinen rakenne. [108]

Raudan liukenemisen vuoksi LTO-materiaalien stabiilisuutta ei pystytty vertailemaan.

6.5 Diffuusiokertoimet

Koska litiumin diffuusio kiinteässä elektrodissa on usein reaktion nopeutta rajoittava tekijä, on ilmiön tutkiminen oleellisessa osassa elektrodimateriaalien tutkimuksessa. Diffuusiokertoimen määrittäminen ei ole kuitenkaan kovin yksinkertaista, etenkin materiaaleille kuten LFP tai LTO, sillä kemiallista diffuusiokerrointa ei ole määritetty kaksifaasialueella. Latauksen alussa elektrodissa on ladattua muotoa hyvin vähän, jolloin uutta faasia ei vielä muodostu ja kyseessä on ns. kiinteä-liuos-faasi. Kun lataus etenee, ladattua muotoa syntyy lisää ja lopulta se muodostaa oman faasin. Kaksifaasialueella reaktion potentiaali ei muutu latausasteen funktiona. GITT-mittauksella voidaan mitata LTO-elektrodin tasapainopotentiaali latausasteen funktiona, jolloin voidaan siis nähdä, koska potentiaali ei enää muutu. Näin voidaan määrittää kiinteä-liuos-faasin stabiilisuusalue ja litiumin diffuusiokerroin tällä alueella. Kuvassa 6.19 on esitetty T1- ja T2-elektrodeille tehdyt GITT-mittaukset latauksen ja purun alusta, latausastevälillä 0 - 5 % ja 100 - 97,5 %.



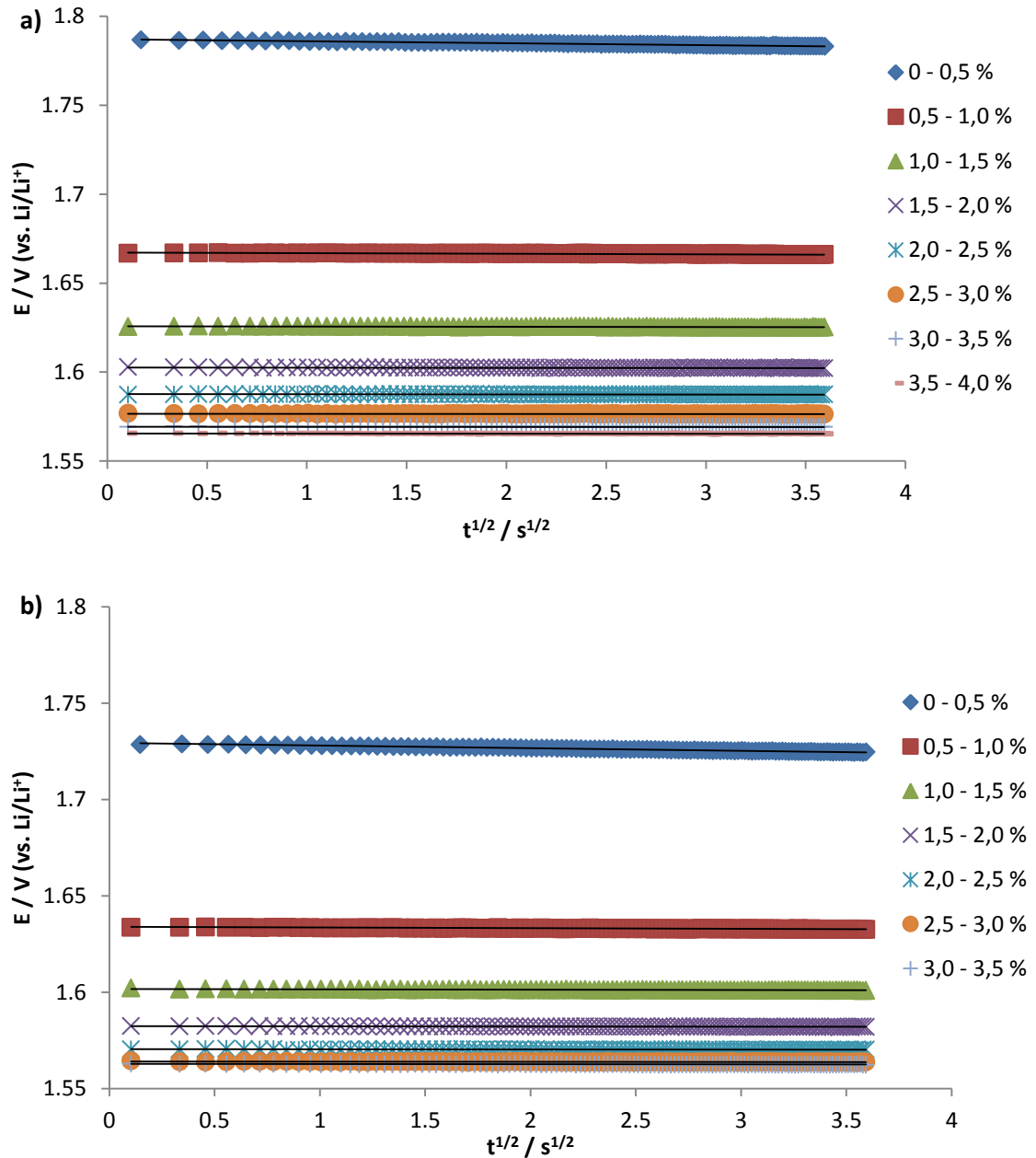
Kuva 6.19. GITT-mittaus T1- (punainen viiva) ja T2-elektrodeista (sininen viiva). Potentiaali tasaantuu 2 tuntia jonka jälkeen elektrodi ladataan tai puretaan 0,01 C virralla puoli tuntia (0,5 % SOC). Ylemmässä kuvassa (a) lataus ja alemmassa (b) purku.

Kuvasta 6.19 nähdään, että tasaisen potentiaalilin alue eli kaksifaasialue saavutetaan latauksessa noin 3,5 % SOC kohdalla T1-elektrodilla ja noin 4,5 % SOC kohdalla T2-elektrodilla. Purussa kaksifaasialue saavutetaan jo noin 98,5 % SOC kohdalla T1-elektrodilla ja noin 98,0 % SOC kohdalla T2-elektrodilla. Mittauksen mukaan myös

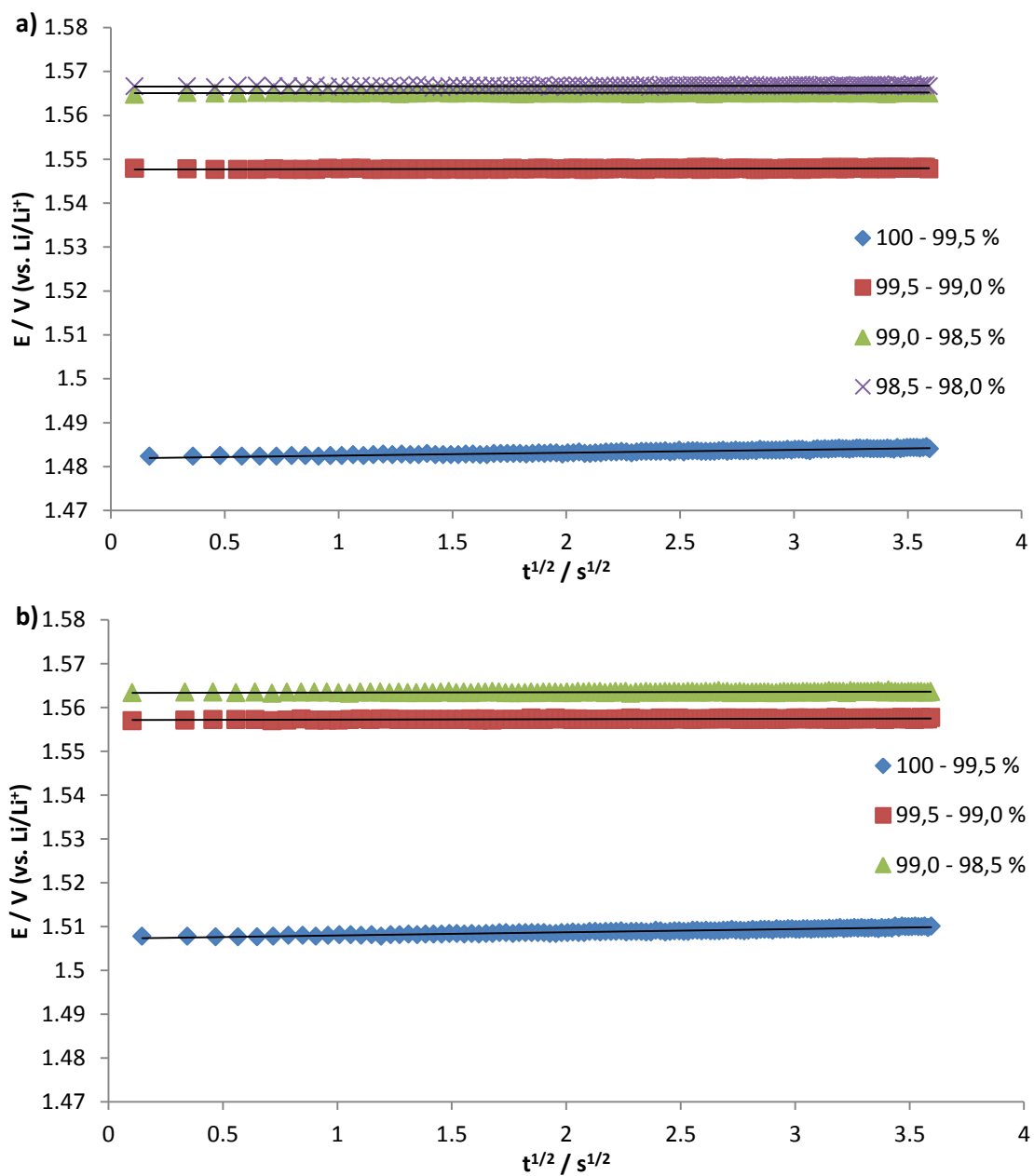
materiaalien tasapainopotentiaalit ovat erilaiset latauksen tai purun alkuvaiheissa: latauksessa T1:n avoimen piirin potentiaali on alhaisempi kuin T2:n ja purussa vastaavasti korkeampi. T1-elektrodin potentiaali muuttuu siis nopeammin latauksen tai purun edetessä kuin T2-elektrodin.

Ilmiötä on selitetty kirjallisuudessa mm. partikkelien koon sekä kokojakauman avulla. Koska faasit erottuvat helpommin partikkelikoon pienentyessä, on mahdollista, että ns. kiinteä-liuos-faasi säilyy T2:n pienempien partikkelien vuoksi suuremmille litiumionipitoisuuksille [110]. Toinen mahdollinen selitys on, että erikokoisten partikkelien potentiaali muuttuu eri tavalla latauksen edetessä, mikä johtaisi kaarevaan potentiaalivasteeseen latauksen alussa ja lopussa. Koska T2 partikkelien kokojakauma on leveämpi kuin T1:n, voi tämäkin ero materiaalien välillä selittää ilmiön. Wagemaker ja Marnix tutkivat litiumioniakkumateriaalien partikkelikoon vaikutusta potentiaalın käytökseen latauksen alku- ja loppuvaiheissa ja saivat samankaltaisia tuloksia kuin tässä työssä: nanomateriaalilla potentiaali muuttuu kaarevasti latauksen alussa ja lopussa, suuremmilla partikkeleilla potentiaali muuttuu jyrkemmin. [111]. He pohtivat mm. yllä annettuja selityksiä ilmiöön erikokoisten litiumtitanaattipartikkelien avulla, mutta tulivat kuitenkin siihen johtopäätökseen, että kyse on litiumtitanaatin pintailmiöstä eikä niinkään kokojakaumasta johtuvasta ilmiöstä. Koska partikkelien pinnalla on erilainen kemiallinen ympäristö kuin bulkkiosassa partikkeleita, litiumin kemiallinen ympäristö muuttuu, kun reaktio etenee pinnalta partikkelin bulkkiosaan esim. *core-shell*-mallin mukaisesti. Tämä ilmiö johtaa kaarevaan potentiaalivasteeseen. Koska nanopartikkeleilla pinta-alaa on suhteessa hyvin paljon enemmän kuin mikrokoon partikkeleilla, kaarevan potentiaalın osuus elektrodin kapasiteetista on suurempi pienemmillä partikkeleilla. Voikin siis olla, että potentiaalivasteen kaarevuus ei olekaan merkki kiinteä-liuos-faasin muuttumista kahdeksi faasiksi, vaan kaksifaasitransition etenemisestä pinnalta partikkelien bulkkiosaan. Tällöin kiinteä-liuos-faasialuetta ei voitaisi suoraan nähdä lataus-purkukäyristä tai GITT-mittauksesta. Tästä huolimatta litiumionien kemiallinen diffuusiokerroin määritettiin latauksen alussa sillä latausastevälillä, jossa potentiaali vielä muuttuu.

Litiumtitanaatin diffuusiokerroin määritettiin GITT-mittauksen avulla. Virta-askeleen synnyttämä potentiaalin muutos on esitetty ajan neliöjuuren funktiona sekä T1-elektrodille että T2-elektrodille latauksessa kuvassa 6.20 ja purussa kuvassa 6.21. Laskuissa tarvittavat kulmakertoimet on esitetty taulukossa 6.3.



Kuva 6.20. Virta-askeleen synnyttämä potentiaalin muutos ajan neliöjuuren funktiona latauksen alussa T1-elektrodille (a) ja T2-elektrodille (b).



Kuva 6.21. Virta-askeleen synnyttämä potentiaalin muutos ajan neliöjuuren funktiona purun alussa T1-elektrodille (a) ja T2-elektrodille (b).

Taulukko 6.3. GITT-mittauksesta määritetyt E_{OCV} ja E vs. $t^{1/2}$ latausasteen funktiona.

Latausasteväli / %	dE_{OCV}/dX / V		$dE/dt^{1/2}$ / V s ^{-1/2} · 10 ⁻⁴	
	T1	T2	T1	T2
0 - 0,5	-19,00	-24,00	-13,37	-10,84
0,5 - 1,0	-6,40	-8,40	-3,13	-3,22
1,0 - 1,5	-4,00	-4,60	-2,01	-1,74
1,5 - 2,0	-2,20	-3,00	-1,24	-1,00
2,0 - 2,5	-1,40	-2,20	-1,18	-0,70
2,5 - 3,0	-0,20	-1,60	-0,86	-0,65
3,0 - 3,5	-0,20	-0,60	-0,01	-0,15
3,5 - 4,0	0,00	-0,40	-	-0,37
100,0 - 99,5	-9,80	-13,20	3,38	6,57
99,5 - 99,0	-1,20	-3,60	1,15	0,82
99,0 - 98,5	-0,20	-0,20	0,80	0,44
98,5 - 98,0	0,00	-0,20	-	0,58

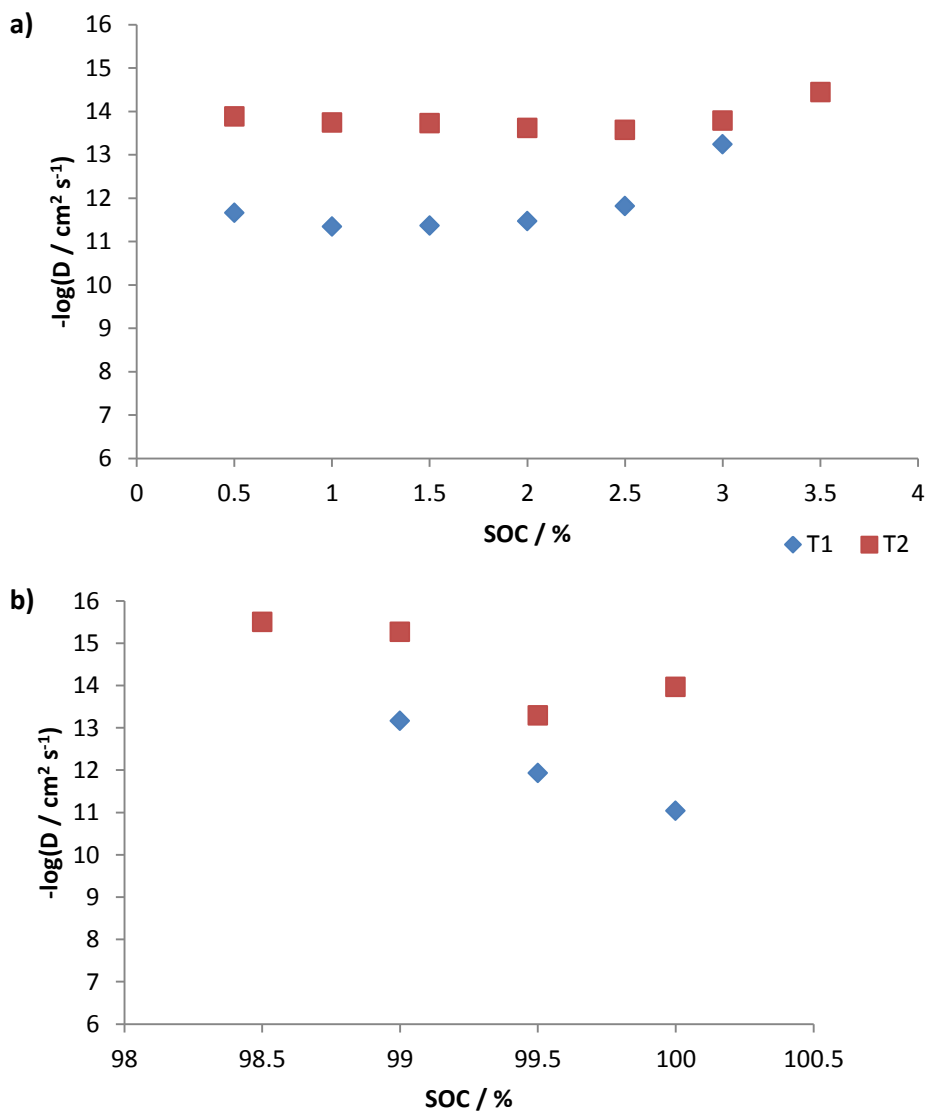
Taulukossa 6.3 esitettyjen kulmakertoimien avulla laskettiin diffuusiokerroimet. T1:lle diffuusiokerroin laskettiin vain latauksessa vain 3,0 % SOC:in asti, sillä tämän jälkeen T1 saavutti ns. kaksifaasialueen ja potentiaali ei enää muuttunut latausasteen funktiona. T2:n kaksifaasialue alkoi latauksessa 3,5 % SOC:ssa. T1:n partikkeli-
säteenä käytettiin pinta-alalaskuissa 1 µm ja T2:lle 50 nm. Elektrodien massat olivat 38,31 mg (T1) ja 38,48 mg (T2), josta alumiinin osuus oli 13,6 mg ja litiumtitanaatin pitoisuus loppuosasta oli 100/105. Näillä tiedoilla voitiin kemiallinen diffuusiokerroin laskea kaavojen (4.10) ja (4.14) avulla. Sijoitusesimerkkinä T1-elektrodille 0 % latausasteessa:

$$D_c = \frac{4}{\pi} \left(\frac{IV_M}{zFS} \right)^2 \left(\frac{dE(x)/dX}{dE(t)/d\sqrt{t}} \right)^2$$

$$= \frac{4}{\pi} \left(\frac{41 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot 45,73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{3 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot \frac{3 \cdot 100 \cdot (38,31 - 13,60) \text{ mg}}{105 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 10,04 \text{ g cm}^{-3}}} \right)^2 \left(\frac{-19,00 \text{ V}}{-13,37 \cdot 10^{-4} \text{ V s}^{1/2}} \right)^2 \quad (6.1)$$

$$= 2,18 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Kemiallinen diffuusiokerroin eri latausasteissa on esitetty kuvassa 6.22.



Kuva 6.22. GITT-mittauksella T1- ja T2- materiaaleille määritetty litiumin kemiallinen diffuusiokerroin latauksen (a) ja purun (b) alussa.

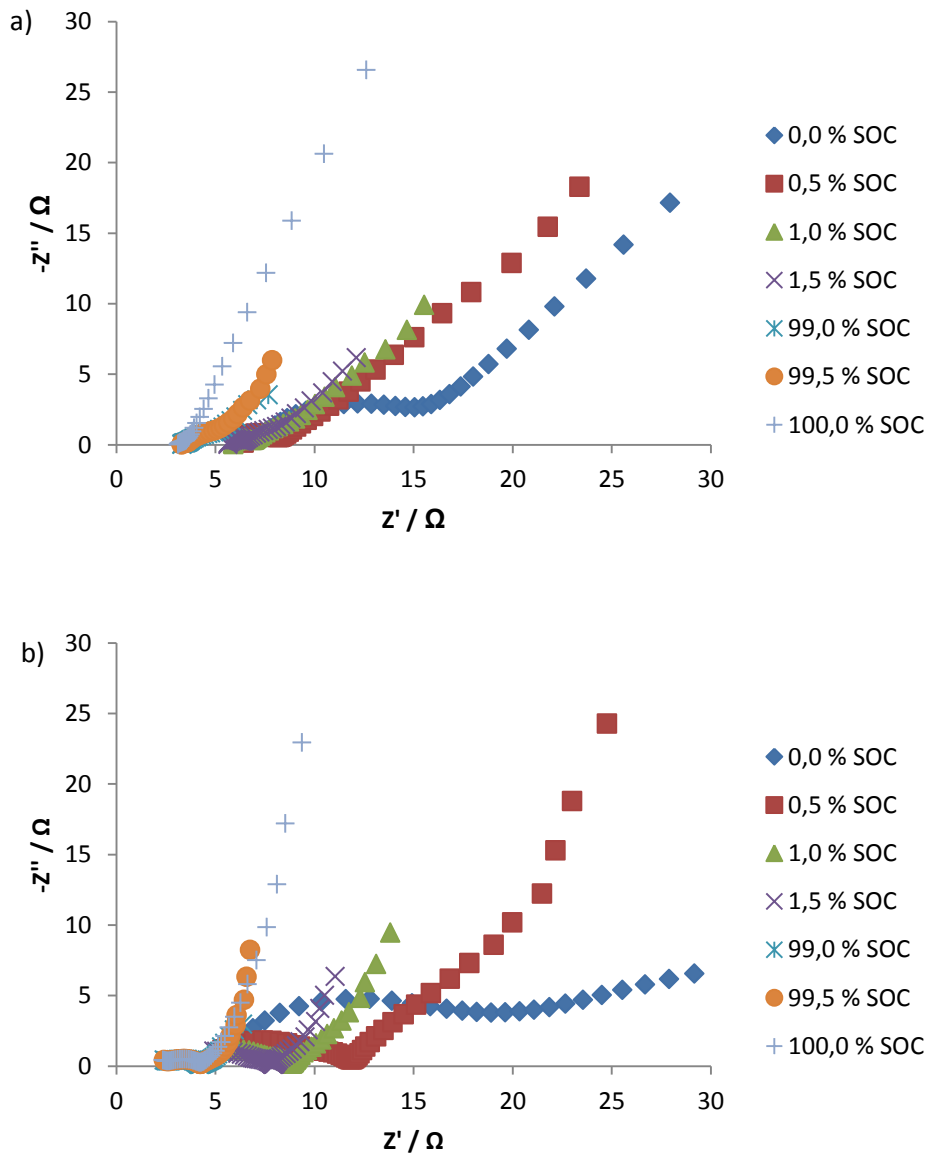
Partikkelikoosta ja rakenteesta riippumatta diffuusiokerroin ei muuttunut juurikaan latauksen alussa. T1-elektrodilla litiumin diffuusiokerroin alkoi muuttua noin 2 % SOC kohdalla, T2-elektrodilla noin 2,5 % kohdalla. Tämä voi johtua siitä, että kyseisissä latausasteissa ollaan jo hyvin lähellä kaksifaasialuetta, potentiaalin muutos on hyvin pientä ja mittaukseen voi tulla sen vuoksi virhettä. T2-elektrodilla litiumin diffuusiokerroin oli kuitenkin n. kaksi kertaluokkaa alhaisempi kuin T1-elektrodilla mitattuna. Koska materiaalien ero on ainoastaan partikkelirakenteessa, ei diffuusiokertoimista pitäisi tulla eri arvoja. Syy eroon on luultavasti elektrodin pinta-alan määrittämisessä. Kaava (4.10) on laskennallinen approksimaatio, jossa lasketaan elektrodin pinta-ala partikkelien keskimääräisen säteen avulla. T2-litiumtitanaatilla kokojakauma on kuitenkin suuri, mikä voi osaltaan aiheuttaa virhettä tällä tavoin määritettyyn pinta-alaan. Voi myös olla, että kaava (4.10) yliarvioi pinta-alaa nanopartikkelien tapauksessa. Tarkempi keino pinta-alan määrittämiseen voisi johtaa diffuusiokertoimien eron pienenemiseen.

Myös yhtälössä (4.14) tarkasteltavan ajan tulisi riippua partikkelikoosta (yhtälö 4.13). T1-elektrodin avulla määritetyllä diffuusiokertoimella saadaan T2-materiaalille karakteristiseksi diffuusioajaksi noin 6 s. Kuvissa 6.20 ja 6.21 tutkittu aikaväli oli noin 12 s, joten T2-materiaalin tapauksessa oletus ei välttämättä ole tarpeeksi hyvin voimassa. T1 tapauksessa oletus on hyvin voimassa. Wagemaker *et al.* määrittivät NMR:n (ydinmagneettisen resonanssin) avulla LTO:lle diffuusiokertoimen $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [112], mikä on hyvin lähellä T1-elektrodin avulla laskettua diffuusiokerrointa.

Purun alussa diffuusiokertoimet vaihtelivat huomattavasti. T1-elektrodin diffuusiokerroin muuttui kahdella kertaluvulla tutkitulla purkuvälillä. Myös T2-elektrodilla määritetty diffuusiokerroin vaihteli huomattavasti, mikä viittaisi ongelmaan koejärjestelyssä purun osalta. Stabiloitumisaikaa tulisi kasvattaa täysin puretun tai täyteen ladatun elektrodin kohdalla, sillä kuvan 6.19 perusteella potentiaali ei ehdi täysin stabiloitua 0 % tai 100 % SOC:ssa.

GITT-mittauksesta laskettuja diffuusiokertoimia verrattiin impedanssianalyysin avulla määritettyihin diffuusiokertoimiin. Kuvassa 6.23a on esitetty T1-elektrodilla

mitatut impedanssispektrit latausastevälillä 0 - 2 % ja 99 - 100 %. Kuvassa 6.23b ovat vastaavat spektrit T2-elektrodilla mitattuna. Diffuusioalueella impedanssispektrin vaste on suora, joka nousee 45° kulmassa. Kun suoralta esitetään impedanssin imaginääriosaa kulmataajuuden käänteisluvun neliöjuuren funktiona, saadaan suora, jonka kulmakertoimen avulla voidaan määrittää diffuusiokerroin yhtälön 4.11 avulla. Taulukossa 6.4 on esitetty Warburgin kertoimen A arvot molemmille elektrodeille eri latausasteissa.



Kuva 6.23. Latauksen ja purun alussa mitatut impedanssispektrit elektrodeista T1 (a) ja T2 (b).

Taulukko 6.4. Warburgin kertoimen arvot eri latausasteissa.

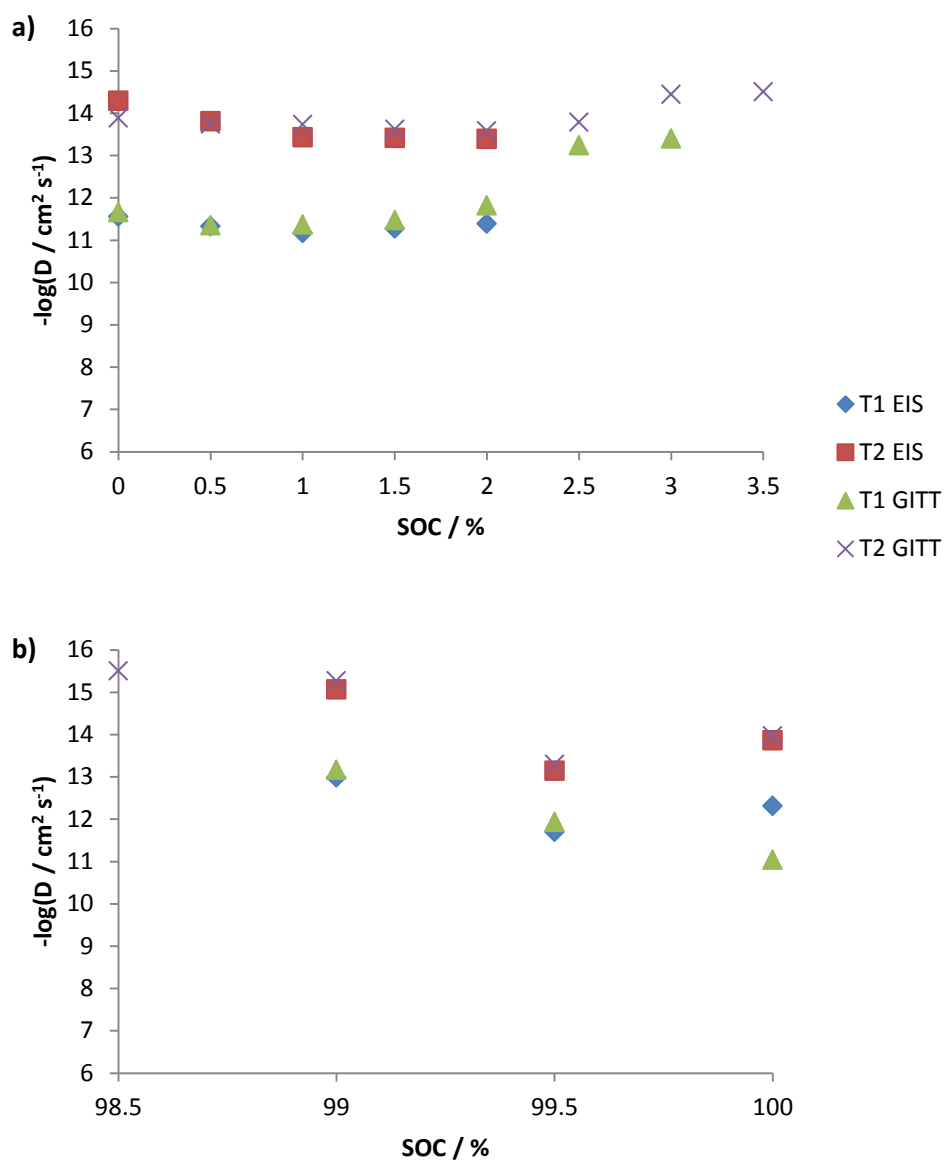
Warburgin kerroin $A / \Omega s^{-1/2}$		
Latausaste / %	T1	T2
0,0	18,046	26,387
0,5	4,664	5,037
1,0	2,443	1,872
1,5	1,509	1,201
2,0	1,099	0,864
99,0	0,982	0,537
99,5	1,349	1,055
100,0	22,304	8,890

Sijoittamalla kerroin A sekä GITT-mittauksesta saatu tasapainopotentialin muutos latausasteen funktiona (taulukko 6.3) yhtälöön 4.11 voidaan litiumin kemiallinen diffuusiokerroin määrittää. Esimerkiksi T1-elektrodille 0 % latausasteessa:

$$D_c = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{45,73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{3 \cdot \frac{3 \cdot 100 \cdot (0,03831 - 0,0136) \text{ g}}{105 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 10,04 \text{ g cm}^{-3}} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 18,046 \Omega s^{-1/2}} \right) (-19,00 \text{ V}) \right]^2$$

$$= 2,80 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Näin lasketut diffuusiokertoimet on esitetty yhdessä GITT-menetelmällä määritettyjen diffuusiokerrointen kanssa kuvassa 6.24.



Kuva 6.24. Litiumin kemiallinen diffuusiokerroin T1- ja T2-elektrodissa latauksen (a) ja purun (b) alussa impedanssimenetelmällä (EIS) sekä GITT-tekniikalla mitattuna.

Kuvasta nähdään, että molemmilla menetelmillä saadaan hyvin yhtenevät tulokset. Impedanssimenetelmällä T2-elektrodilla määritettäessä diffuusiokerroin on latauksen alussa noin $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja T1-elektrodilla noin $10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Purun alussa diffuusiokertoimet muuttuvat latausasteen funktiona enemmän, mutta menetelmästä riippumatta T2-elektrodille saadaan arvoja $10^{-15} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja T1-elektrodille 10^{-13}

- $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Kirjallisuudessa litiumtitanaatille on raportoitu impedanssilla määritetyksi diffuusiokertoimen arvoksi $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lähellä 0 % SOC ja $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lähellä 100 % SOC [113], ja vaikka viitteessä ei kerrota määrittystapaa, on se luultavasti määritetty impedanssimenetelmällä. Lähteessä [62] raportoitiin litiumtitanaatille diffuusiokertoimen olevan $10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ latauksen ja purun alussa, mutta määrittämisessä on käytetty tasapainopotentiaalin sijasta vakiovirralla ladatun elektrodin potentiaalin muutosta, mikä voi virheellisesti suurentaa diffuusiokerrointa. Tässä työssä määritetyt diffuusiokertoimet olivat lähempänä viitteessä [112] esitettyä, NMR:n avulla määritettyä arvoa $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Kirjallisuudessa esitettyjen arvojen suuri hajonta litiumin diffuusiokertoimissa voi johtua paitsi menetelmien väärin ymmärtämisestä, myös erilaisista ja erikokoisista materiaaleista. Koska tässäkin työssä partikkelikoon pienentäminen vaikutti alentavan myös diffuusiokertoimen arvoa, voidaan päätellä, että menetelmien oletusten toteutuminen riippuu partikkelikoosta. Syy voi olla oletus puoliäärettömästä diffuusiosta, mikä ei välttämättä toteudu pienemmillä partikkelikooilla.

Kokojakaumasta ja huokoisuudesta johtuva materiaalin epäideaalisuus vaikeuttaa elektrodin pinta-alan määrittämistä. Vaikka menetelmillä saatiin hyvin samanlaiset diffuusiokertoimien arvot, on GITT menetelmänä huomattavasti yksinkertaisempi toteuttaa, sillä impedanssimenetelmässä joudutaan joka tapauksessa mittaamaan tasapainopotentiaalin muutos latausasteen funktiona GITT-menetelmällä. Tämän työn tulosten perusteella ei ole kuitenkaan väliä, kummalla menetelmällä diffuusiokerroin on määritetty, sillä molemmilla saadaan sama tulos. Materiaalin rakenne, ja mitä luultavimmin juuri partikkelikoko vaikuttavat tulokseen huomattavasti enemmän. Menetelmiä kehittämällä ja kenties määrittämällä elektrodin pinta-ala BET-isotermin avulla voitaisiin sittenkin saada systemaattisempia tuloksia kuin pinta-alan arvioimisella materiaalin tiheyden avulla.

7 Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset

Litiumtitanaattielektrodeja valmistettaessa on tärkeää tietää, miten eri valmistusparametrit vaikuttavat paitsi itse valmistettavan elektrodin, myös koko kennon toimintaan. Elektrodin sisältämää sideainetta ja johtavuusominaisuuksia parantavaa hiiltä tulisi lisätä mahdollisimman vähän, jotta elektrodin valmistuskustannukset saadaan minimoitua ja ominaisenergia tai energiatiheys maksimoitua. Tässä diplomityössä optimoitiin litiumtitanaattielektrodin valmistusta ja tutkittiin, miten sideaineen ja johtavuushiilen määrä vaikuttaa elektrodin toimintaan. Lisäksi tutkittiin elektrodin puristuksen eli kalanteroinnin sekä litiumtitanaatin partikkeli-rakenteen vaikutusta elektrodin sähkökemialliseen suorituskyykyyn.

Sideaineen määrän vaikutukset elektrodin mekaaniseen kestävyYTEEN on helppo havaita: elektrodista irtoaa aktiivista materiaalia joko prosessointivaiheessa tai akkua käytettäessä, jos käytetään liian pientä määrää sideainetta. Elektrodimateriaalin irtoaminen kennoa käytettäessä havaittiin tavallista nopeampana lataus- ja purkukapasiteetin laskuna.

Hiiltä on perinteisesti käytetty parantamaan huonosti johtavista materiaaleista tehtyjen elektrodien johtavuutta. Koska litiumtitanaatti ei johda lataamattomana sähköä, on myös siitä tehtyihin elektrodeihin ollut tapana lisätä hiiltä. Hiilen lisäämisen puolesta ovat puhuneet monet vertaisarvostellut julkaisut, joiden mukaan hiili parantaa myös litiumtitanaattielektrodin suorituskyykyä etenkin suurilla lataus- ja purkuvirroilla. Tässä diplomityössä saatujen tulosten mukaan hiiletön litiumtitanaattielektrodi toimii kuitenkin yhtä hyvin, ellei jopa paremmin kuin hiilelliset elektrodit. Samankaltaisia tuloksia on saatu myös muissa tutkimuksissa. Jos litiumtitanaattielektrodiin ei lisätä hiiltä, voidaan valmistusprosessissa käyttää vähemmän liuottimia, sillä pienet hiilipartikkelit sitovat elektrodipastaa valmistettaessa liuotinta. Koska liuottimet ovat usein ympäristölle haitallisia ja kalliita, kannattaa niitä käyttää niin vähän kuin mahdollista. Hiilettömän litiumtitanaattielektrodin suorituskyyvystä on vielä toistaiseksi melko vähän tutkimustuloksia, sillä hiiltä käytetään hyvin laajasti. Jotta hiilen merkityksestä elektrodin toiminnalle voitaisiin saada tarkempi kuva, tulisi asiaa tutkia lisää. Jos pidemmän päälle vaikuttaa todellakin siltä, että

hiiltä ei tarvita, ja tulos lisäksi varmistetaan eri menetelmin ja materiaalein useissa erilaisissa tilanteissa useiden eri tutkijoiden toimesta, voidaan hiilen käytöstä päästä eroon myös teollisessa käytössä. Tämä voi olla merkittävä etu litium-titanaattielektrodeja käyttäville akuille ja siten helpottaa niiden laajan mittakaavan kaupallistumista.

Kolmas elektrodin toimintaan vaikuttava parametri on kalanterointi. Kalanterointi parantaa elektrodin johtavuutta ja pienentää elektrodin paksuutta. Ilman kalanterointia elektrodi ei ole tiivis ja kontaktit partikkeleiden välillä ovat huonot. Jo pieni kalanterointivoima saa elektrodin puristumaan kasaan, jolloin sen paksuus pienenee. Tässä tutkituilla materiaaleilla noin 2 tonnia/cm² suuremmilla kalanterointipaineilla elektrodin paksuus ei kuitenkaan muutu enää paljon. 2 tonnia/ cm² paineella kalanteroitessa elektrodin paksuus pieneni alkuperäisestä märkäpaksuudesta riippumatta noin 30 %. Ero ei vaikuta yhden elektrodin tapauksessa merkittävältä, mutta koska kaupallisissa akuissa on useita elektrodeja pinottuna päällekkäin tai käärittynä sisäkkäin, elektrodin ohenemisen merkitys kasvaa. Kirjallisuuden perusteella kalanterointi pienentää elektrodin paksuuden lisäksi huokoisuutta, mikä voi johtaa huonompaan suorituskykyyn suurilla lataus- ja purkuvirroilla, etenkin jos kalanterointivoima on hyvin suuri. Tämän vuoksi tehosovelluksiin suunniteltuja elektrodeja tulisi ehkä puristaa eri tavalla kuin energiatiheyden maksimointiin tähtääviä elektrodeja. Tätä efektiä ei tässä työssä tutkittu, mutta olisi mielenkiintoista selvittää, onko T2 materiaalille optimoitu kalanterointivoima myös tästä näkökulmasta optimaalinen, ja onko materiaalien T1 ja T2 välillä suurta eroa tältä kannalta.

Partikkelirakenteella oli vähemmän vaikutusta elektrodin toimintaan kuin mitä kirjallisuuden perusteella saattoi odottaa. Kirjallisuudessa nanopartikkeleista muodostetuilla sekundääripartikkeleilla saatiin huomattavasti parempia tuloksia kuin mikro-kokoluokan partikkeleilla. Tämän työn tulosten mukaan nanopartikkeleilla (T2) saavutetaan hieman nopeampi lataus kuin mikrokoon partikkeleilla (T1), mikä havaittiin parhaiten tasapotentiaali- eli flow-latauksen kapasiteetin suuruudella. Se oli T2-elektrodeilla huomattavasti pienempi kuin T1-elektrodeilla. Kun litium-titanaattimateriaalien suorituskykyä tutkittiin rautafosfaattielektrodin kanssa ns.

kokokennossa, ei merkittäviä eroja materiaalien välillä havaittu. Kennoreaktion nopeutta - ja siten myös virran suuruutta - rajoittaa hitaampi reaktio, tässä tapauksessa rautafosfaatin reaktio, eikä negatiivielektrodin nanopartikkeleilla saavuteta parempaa suorituskkyä. Jotta T2:n nanorakenteesta saataisiin hyötyä, tulisi myös käytettävä LFP-elektrodi valmistaa pienipartikkelisesta litiumrautafosfaatista. Positiivi- ja negatiivielektrodien yhteisvaikutus ja hitaamman reaktion rajoittavuus tulisikin aina pitää mielessä erilaisia litiumtitanaattimateriaaleja suunniteltaessa.

Litiumtitanaatin toimintaa kokokennossa negatiivielektrodina tutkittaessa huomattiin raudan liukenevan LFP-positiivielektrodilta ja saostuvan negatiivielektrodille ja elektrodin ympärille. Kirjallisuudessa on esitetty raudan liukenemisen syyksi elektrolyytin vesijäämiä, joista muodostuu litiumsuolan kanssa syövyttävää HF-kaasua. Liukenemisongelma ei tutkimustulosten mukaan kuitenkaan johtunut vesijäämistä kennossa, sillä kuivauksella ei ollut vaikutusta liuenneen raudan määrään. Raudan liukenemiselle on annettu myös toinen selitys, jonka mukaan altistus kostealle ilmalle saa rautafosfaatin hapettumaan. Tällä tavalla reagoivat rautafosfaatti voidaan regeneroida lämpökäsittelyllä inertissä kaasukehässä. Jos raudan liukenemisesta päästäisiin eroon lämpökäsittelyn avulla, on Cuisiner *et al.* raportoinut ikääntymisprosessi todennäköinen syy raudan liukenemiseen myös tässä tapauksessa.

Litiumtitanaattielektrodin valmistusparametrien lisäksi tässä työssä tutkittiin litiumin diffuusiokertoimen määrittystä elektrodimateriaaleissa. Diffuusio kiinteässä aineessa poikkeaa diffuusiosta nesteessä, ja on ilmiönä hyvin erilainen. Sen vuoksi yleisesti diffuusiota nestefaasissa kuvaamaan käytettyjä yhtälöitä ei voi soveltaa diffuusioon kiinteässä aineessa, vaikka kirjallisuudessa niin onkin tehty. [40, 114] Litiumionien diffuusiota kiinteässä aineessa voidaan kuitenkin tutkia GITT- tai impedanssimittauksen avulla ns. kiinteä-liuos-faasialueella, jolloin potentiaali muuttuu latausasteen funktiona. Litiumtitanaatille tällainen alue määritettiin välille 0 - 3,0 % SOC. Pienemmällä partikkelikoolle alue oli hieman laajempi. Purun alussa kiinteä-liuos-alue oli kapeampi, noin 99 - 100 % SOC. Latauksen alussa litiumionien diffuusiokertoimeksi määritettiin T1-elektrodissa arvo $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ja T2-elektrodille paljon pienempi arvo $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ GITT-menetelmällä. Impedanssimenetelmällä saatiin

lähes identtiset tulokset kuin GITT-menetelmällä. Lähes täydessä elektrodissa litiumin diffuusiokerroin oli hyvin lähellä tyhjälle elektrodille määritettyä arvoa. Purussa diffuusiokerroin kuitenkin muuttui latausasteen funktiona melko jyrkästi, mikä voi johtua kapeammasta kiinteä-liuos-alueesta.

Tuloksista voidaan päätellä, että partikkelikoko vaikuttaa diffuusiokertoimeen. Syy ei voi kuitenkaan olla fysikaalinen, sillä itse diffuusion tulisi tapahtua samalla tavalla, jos materiaali on sama. Tästä voidaan päätellä, että pinta-alan määrittäminen on melko varmasti suurin yksittäinen virhelähde, mikä voi selittää suuren eron määritetyissä diffuusiokertoimissa nano- ja mikrokokoluokan partikkelien välillä. Koska litiumin diffuusio on reaktionopeutta rajoittava tekijä, on diffuusion parantaminen tärkeä osa tulevaisuuden akkumateriaalien kehitystä. Tästä näkökulmasta myös diffuusiokertoimen määritysmenetelmiä tulisi tutkia ja kehittää tarkemmiksi.

Lähdeluettelo

- [1] Scrosati, B., Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 2419-2430.
- [2] Whittingham, M. S., Electrochemical energy storage: batteries and capacitors, kirjassa *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, Ginley, D. S. ja Cahen, C. (toim.), Cambridge University Press, Cambridge, Iso-Britannia, 2012.
- [3] Whittingham, M. S., History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of the IEEE*, **100** (2012) 1518-1534.
- [4] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 3243-3262. DOI = 10.1039/C1EE01598B.
- [5] Zhang, S. S. (toim.), *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*, Transworld Research Network, Kerala, Intia, 2007.
- [6] Nazri, G., Pistoia, G. (toim.), *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2009.
- [7] Yoshio, M., Brodd, R. J., Kozawa, A. (toim.), *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2009.
- [8] Goodenough, J. B., Park, K., The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, **135** (2013) 1167-1176. DOI = 10.1021/ja3091438.
- [9] Topham, G. , Heathrow fire on Boeing Dreamliner 'started in the battery component', <http://www.theguardian.com/world/2013/jul/18/heathrow-fire-boeing-dreamliner-battery> viitattu 18.7.2013.
- [10] Tuntematon, Dreamliner: The modern aircraft plagued with problems, <http://www.bbc.co.uk/news/business-21060541> viitattu 4.11.2013.
- [11] Tuntematon, Heathrow Dreamliner Fire Linked to Battery, <http://news.sky.com/story/1117523/heathrow-dreamliner-fire-linked-to-battery> viitattu 18.7.2013.
- [12] Goodenough, J. B., Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, **22** (2010) 587-603.

- [13] Amine, K., Belharouak, I., Chen, Z., Tran, T., Yumoto, H., Ota, N., Myung, S., Sun, Y., Nanostructured Anode Material for High-Power Battery System in Electric Vehicles. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **22** (2010) 3052-3057. DOI = 10.1002/adma.201000441.
- [14] Yi, T., Jiang, L., Shu, J., Yue, C., Zhu, R., Qiao, H., Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71** (2010) 1236-1242. DOI = 10.1016/j.jpcs.2010.05.001.
- [15] Belharouak, I., Koenig, G. M., Jr., Amine, K., Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 10344-10350. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2011.08.079.
- [16] Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, **104** (2004) 4303-4417.
- [17] Murtomäki, L., Kallio, T., Lahtinen, R., Kontturi, K., *Sähkökemia*, Kopijyvä Oy, Jyväskylä, Suomi, 2010.
- [18] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2001.
- [19] Bruce, P. G., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie*, **47** (2008) 2930-2946.
- [20] Linden, D., Reddy, T. B., (toim.), *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, USA, 2002.
- [21] Tarascon, J.-M., Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- [22] Egashira, M., Tanaka-Nakagawa, M., Watanabe, I., Okada, S., Yamaki, J., Charge-discharge and high temperature reaction of LiCoO_2 in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation. *Journal of Power Sources*, **160** (2006) 1387-1390.
- [23] Patil, A., Patil, V., Shin, D. W., Choi, J., Paik, D., Yoon, S., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, **43** (2008) 1913-1942.
- [24] Chianelli, R. R., Microscopic studies of transition metal chalcogenides. *Journal of Crystal Growth*, **34** (1976) 239-244.
- [25] Li, H., Zhou, H., Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chemical Communications*, **48** (2012) 1201-1217.

- [26] Marks, T., Trussler, S., Smith, A. J., Xiong, D., Dahn, J. R., A guide to Li-ion coin-cell electrode making for academic researchers. *Journal of the Electrochemical Society*, **158** (2011) A51-A57.
- [27] Ponrouch, A., Palacín, M. R., Optimisation of performance through electrode formulation in conversion materials for lithium ion batteries: Co₃O₄ as a case example. *Journal of Power Sources*, **212** (2012) 233-246.
- [28] Buqa, H., Goars, D., Holzapfel, M., Spahr, M. E., Novak, P., High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) A474-A481.
- [29] Fongy, C., Gaillot, A., Jouanneau, S., Guyomard, D., Lestriez, B., Ionic vs electronic power limitations and analysis of the fraction of wired grains in LiFePO₄ composite electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **157** (2010) A885-A891.
- [30] Li, H., Li, D., Zhou, H., One-Dimensional Nanostructured Metal Oxides for Lithium Ion Batteries, kirjassa *One-Dimensional Nanostructures: Principles and Applications*, Zhai, T. and Yao, J. (toim.), Wiley, Somerset, NJ, USA, 2012.
- [31] Hong, Z., Wei, M., Layered titanate nanostructures and their derivatives as negative electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, **1** (2013) 4403-4414. DOI = 10.1039/c2ta01312f.
- [32] Mikolajczak, C., Kahn, M., White, K., Long, R. T., *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*, Springer, New York, 2011.
- [33] Jansen, A. N., Kahaian, A. J., Kepler, K. D., Nelson, P. A., Amine, K., Dees, D. W., Vissers, D. R., Thackeray, M. M., Development of a high-power lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, **81–82** (1999) 902-905. DOI = [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00268-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00268-2).
- [34] Huggins, R. A., Do You Really Want an Unsafe Battery? *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) A3001-A3005. DOI = 10.1149/2.001305jes.
- [35] Wen, J., Yu, Y., Chen, C., A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions. *Materials Express*, **2** (2012) 197-212. DOI = 10.1166/mex.2012.1075.
- [36] Li, H., Wang, Z., Chen, L., Huang, X., Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, **21** (2009) 4593-4607.
- [37] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., Ouyang, M., A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **226** (2013) 272-288. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.

- [38] Amatucci, G., Tarascon, J.-M., Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) K31-K46.
- [39] Tan, L., Liu, H., High rate charge-discharge properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized via a low temperature solid state method. *Solid State Ionics*, **181** (2010) 1530-1533.
- [40] Gao, P., Li, Y., Liu, H., Pinto, J., Jiang, X., Yang, G., Improved high rate capacity and lithium diffusion ability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with ordered crystal structure. *Journal of the Electrochemical Society*, **159** (2012) A506-A513.
- [41] Gao, P., Yang, G., Liu, H., Wang, L., Zhou, H., Lithium diffusion behavior and improved high rate capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium batteries. *Solid State Ionics*, **207** (2012) 50-56.
- [42] Kim, H., Kim, S., Lee, C., Moon, S., Preparation of lithium-ion polymer battery using $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material and its electrochemical properties. *Journal of Electroceramics*, **17** (2006) 673-677.
- [43] Ding, C. X., Bai, Y. C., Feng, X. Y., Chen, C. H., Improvement of electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode material by zirconium doping. *Solid State Ionics*, **189** (2011) 69-73.
- [44] Koltypin, M., Aurbach, D., Nazar, L., Ellis, B., On the stability of LiFePO_4 olivine cathodes under various conditions (electrolyte solutions, temperatures). *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** (2007) A40-A44.
- [45] Koltypin, M., Aurbach, D., Nazar, L., Ellis, B., More on the performance of LiFePO_4 electrodes - the effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 1241-1250.
- [46] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997) 1184-1194.
- [47] Jalkanen, K., Aho, T., Vuorilehto, K., Entropy change effects on the thermal behavior of a LiFePO_4 /graphite lithium-ion cell at different states of charge. *Journal of Power Sources*, **243** (2013) 354-360.
- [48] Yuan, L., Wang, Z., Zhang, W., Hu, X., Chen, J., Huang, Y., Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 269-284.
- [49] MacNeil, D. D., Lu, Z., Chen, Z., Dahn, J. R., A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources*, **108** (2002) 8-14.

- [50] Thackeray, M., Lithium-ion batteries an unexpected conductor. *Nature Materials*, **1** (2002) 81-82.
- [51] Zhu, G., Wang, Y., Xia, Y., Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **5** (2012) 6652-6667. DOI = 10.1039/c2ee03410g.
- [52] Koo, B., Kim, H., Cho, Y., Lee, K. T., Choi, N., Cho, J., A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angewandte Chemie*, **51** (2012) .
- [53] Scharner, S., Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (1999) 857-861.
- [54] Manthiram, A., Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries. *Journal of physical Chemistry Letters*, **2** (2011) 176-184.
- [55] Takami, N., Inagaki, H., Tatebayashi, Y., Saruwatari, H., Honda, K., Egusa, S., High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications. *Journal of Power Sources*, **244** (2013) 469-475.
- [56] Hu, X., Deng, Z., Suo, J., Pan, Z., A high rate, high capacity and long life ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{AC}$)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid battery-supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **187** (2009) 635-639.
- [57] He, Y., Li, B., Liu, M., Zhang, C., Lv, W., Yang, C., Li, J., Du, H., Zhang, B., Yang, Q., Kim, J., Kang, F., Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, **2** (2012) 1-9. DOI = 10.1038/srep00913.
- [58] Belharouak, I., Koenig, G. M. Jr., Tan, T., Yumoto, H., Ota, N., Amine, K., Performance degradation and gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **159** (2012) A1165-A1170. DOI = 10.1149/2.013208jes.
- [59] Wu, K., Yang, J., Liu, Y., Zhang, Y., Wang, C., Xu, J., Ning, F., Wang, D., Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, **237** (2013) 285-290. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2013.03.057.
- [60] Borgel, V., Gershinsky, G., Hu, T., Theivanayagam, M. G., Aurbach, D., $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a possible Li-ion battery system for load-leveling application. *Journal of the Electrochemical Society*, **160** (2013) A650-A657.
- [61] Dedryvere, R., Foix, D., Franger, S., Patoux, S., Daniel, L., Gonbeau, D., Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel

LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ lithium-ion battery. *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (2010) 10999-11008. DOI = 10.1021/jp1026509.

[62] Li, D., He, P., Li, H., Zhou, H., An unsymmetrical lithium-ion pathway between charge and discharge processes in a two-phase stage of Li₄Ti₅O₁₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14** (2012) 9086-9091. DOI = 10.1039/c2cp41227f.

[63] Sánchez-González, J., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M. F., Gómez-Serrano, V., Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon*, **43** (2005) 741-747.

[64] Kim, C., Norberg, N. S., Alexander, C. T., Kostecki, R., Cabana, J., Mechanism of phase propagation during lithiation in carbon-free Li₄Ti₅O₁₂ battery electrodes. *Advanced Functional Materials*, **23** (2013) 1214-1222.

[65] Song, M., Benayad, A., Choi, Y., Park, K., Does Li₄Ti₅O₁₂ need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chemical Communications*, **48** (2012) 516-518.

[66] Kavan, L., Procházka, J., Spitler, T. M., Kalbác, M., Zukalová, M., Drezen, T., Grätzel, M., Li insertion into Li₄Ti₅O₁₂ (spinel) charge capability vs. particle size in thin-film electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003) A1000-A1007.

[67] Kang, E., Jung, Y. S., Kim, G., Chun, J., Wiesner, U., Dillon, A. C., Kim, J. K., Lee, J., Highly Improved Rate Capability for a Lithium-Ion Battery Nano-Li₄Ti₅O₁₂ Negative Electrode via Carbon-Coated Mesoporous Uniform Pores with a Simple Self-Assembly Method. *Advanced Functional Materials*, **21** (2011) 4349-4357. DOI = 10.1002/adfm.201101123.

[68] Fang, W., Cheng, X. Q., Zuo, P. J., Ma, Y. L., Yin, G., A facile strategy to prepare nano-crystalline Li₄Ti₅O₁₂/C anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **93** (2013) 173-178. DOI = 10.1016/j.electacta.2013.01.112.

[69] Yu, L., Wu, H. B., Lou, X. W., Mesoporous Li₄Ti₅O₁₂ Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Capability. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **25** (2013) 2296-2300. DOI = 10.1002/adma.201204912.

[70] Tang, Y., Yang, L., Fang, S., Qiu, Z., Li₄Ti₅O₁₂ hollow microspheres assembled by nanosheets as an anode material for high-rate lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 6244-6249. DOI = 10.1016/j.electacta.2009.05.092.

[71] Tang, Y., Yang, L., Qiu, Z., Huang, J., Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **19** (2009) 5980-5984. DOI = 10.1039/b907480e.

- [72] Zhu, G., Liu, H., Zhuang, J., Wang, C., Wang, Y., Xia, Y., Carbon-coated nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoporous micro-sphere as anode material for high-rate lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 4016-4022. DOI = 10.1039/c1ee01680f.
- [73] Allen, J. L., Jow, T. R., Wolfenstine, J., Low temperature performance of nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources*, **159** (2006) 1340-1345. DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.039>.
- [74] Takami, N., Hoshina, K., Inagaki, H., Lithium Diffusion in $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (2011) A725-A730. DOI = 10.1149/1.3574037.
- [75] Crain, D. J., Zheng, J. P., Roy, D., Electrochemical examination of core-shell mediated Li^+ transport in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, **240** (2013) 10-18. DOI = 10.1016/j.ssi.2013.03.017.
- [76] Lu, W., Belharouak, I., Liu, J., Amine, K., Electrochemical and thermal investigation of $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007) A114-A118.
- [77] Chen, Y. C., Ouyang, C. Y., Song, L. J., Sun, Z. L., Lithium ion diffusion in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: From ab initio studies. *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 6084-6088. DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.077>.
- [78] Zhong, Z., Ouyang, C., Shi, S., Lei, M., Ab initio studies on $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ compounds as anode materials for lithium-ion batteries. *ChemPhysChem*, **9** (2008) 2104-2108.
- [79] Yi, T., Xie, Y., Zhu, Y., Zhu, R., Shen, H., Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, **222** (2013) 448-454. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2012.09.020.
- [80] Barsoukov, E., Macdonald, J. R. (toim.), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [81] Zhu, Y., Wang, C., Novel CV for phase transformation electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 823-832.
- [82] Weppner, W., Huggins, R. A., Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system lithium antimonide. *Journal of the Electrochemical Society*, **124** (1977) 1569-1578. DOI = 10.1149/1.2133112.
- [83] Weppner, W., Huggins, R. A., Electrochemical Methods for Determining Kinetic Properties of Solids. *Annual Reviews of Material Sciences*, **8** (1978) 269.

- [84] Baker, D. R., Verbrugge, M. W., Electroanalytical Methods Utilizing Small Signal Current or Potential Excitations for the Characterization of Porous Electrodes Comprising Insertion Materials. *Journal of the Electrochemical Society*, **160** (2013) A1319-A1332. DOI = 10.1149/2.110308jes.
- [85] Levi, M. D., Aurbach, D., Frumkin intercalation isotherm — a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochimica Acta*, **45** (1999) 167-185. DOI = [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00202-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00202-9).
- [86] Malik, R., Abdellahi, A., Ceder, G., A critical review of the Li insertion mechanisms in LiFePO₄ electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **160** (2013) A3179-A3197.
- [87] Meethong, N., Kao, Y., Carter, C., Chiang, Y., Coparative study of lithium transport kinetics in olivine cathodes for Li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, **22** (2010) 1088-1097.
- [88] Wunde, F., Berkemeier, F., Schmitz, G., Lithium diffusion in sputter-deposited Li₄Ti₅O₁₂ thin films. *Journal of Power Sources*, **215** (2012) 109-115. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2012.04.102.
- [89] Park, S., Yoo, J., Electrochemical Impedance Spectroscopy for better electrochemical measurements. *Analytical Chemistry*, **75** (2003) A455-A461.
- [90] Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M., Robinson, J., *Instrumental methods in electrochemistry*, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, USA, 1985.
- [91] He, Y., Ning, F., Li, B., Song, Q., Lv, W., Du, H., Zhai, D., Su, F., Yang, Q., Kang, F., Carbon coating to suppress the reduction decomposition of electrolyte on the Li₄Ti₅O₁₂ electrode. *Journal of Power Sources*, **202** (2012) 253-261. DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.037>.
- [92] Prosini, P. P., Lisi, M., Zane, D., Pasquali, M., Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄. *Solid State Ionics*, **148** (2002) 45-51.
- [93] Hang, T., Mukoyama, D., Nara, H., Takami, N., Momma, T., Osaka, T., Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li₄Ti₅O₁₂ anode. *Journal of Power Sources*, **222** (2013) 442-447. DOI = 10.1016/j.jpowsour.2012.09.010.
- [94] Rho, Y. H., Kanamura, K., Li⁺ ion diffusion in Li₄Ti₅O₁₂ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004) 2094-2100. DOI = 10.1016/j.jssc.2004.02.018.
- [95] Schweikert, N., Heinzmann, R., Eichhoefer, A., Hahn, H., Indris, S., Electrochemical impedance spectroscopy of Li₄Ti₅O₁₂ and LiCoO₂ based half-cells and Li₄Ti₅O₁₂/LiCoO₂ cells: Internal interfaces and influence of state-of-charge

and cycle number. *Solid State Ionics*, **226** (2012) 15-23. DOI = 10.1016/j.ssi.2012.08.002.

[96] Abraham, D. P., Heaton, J. R., Kang, S., Dees, D. W., Jansen, A. N., Investigating the low-temperature impedance increase of lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (2007) A41-A47. DOI = 10.1149/1.2801366.

[97] Schweikert, N., Hahn, H., Indris, S., Cycling behavior of Li/Li₄Ti₅O₁₂ cells studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 6234-6240. DOI = 10.1039/c0cp01889a.

[98] Jhan, Y., Lin, C., Duh, J., Preparation and characterization of ruthenium doped Li₄Ti₅O₁₂ anode material for the enhancement of rate capability and cyclic stability. *Materials Letters*, **65** (2011) 2502-2505.

[99] Yi, T., Xie, Y., Jiang, L., Shu, J., Yue, C., Zhou, A., Ye, M., Advanced electrochemical properties of Mo-doped Li₄Ti₅O₁₂ anode material for power lithium ion battery. *RSC Advances*, **2** (2012) 3541-3547.

[100] Oyama, N., Yamaguchi, S., Evaluation of Thermodynamic and Kinetic Parameters from Voltammetric Responses for Molecular-Solid Li(Li_{1/3}Ti_{5/3})O₄ Particles Confined on Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, **160** (2013) A3206-A3212. DOI = 10.1149/2.030305jes.

[101] Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A., Weppner, W., Thermodynamic and mass transport properties of "lithium aluminide". *Journal of the Electrochemical Society*, **126** (1979) 2258-2266. DOI = 10.1149/1.2128939.

[102] Zhu, Y., Wang, C., Galvanostatic intermittent titration technique for phase-transformation electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (2010) 2830-2841.

[103] Delacourt, C., Ati, M., Tarascon, J.-M., Measurement of lithium diffusion coefficient in Li_yFeSO₄F. *Journal of the Electrochemical Society*, **158** (2011) A741-A749.

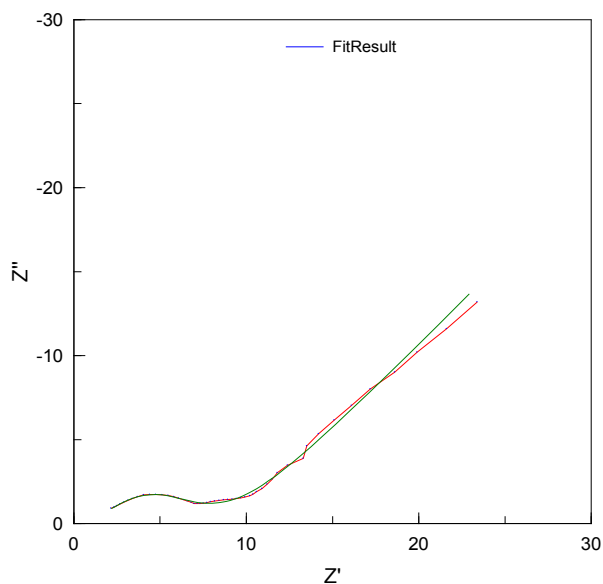
[104] Muraliganth, T., Manthiram, A., Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine LiM_{1-y}MyPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (2010) 15530-15540. DOI = 10.1021/jp1055107.

[105] Oyama, G., Yamada, Y., Natsui, R., Nishimura, S., Yamada, A., Kinetics of Nucleation and Growth in Two-Phase Electrochemical Reaction of Li_xFePO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 7306. DOI = 10.1021/jp300085n.

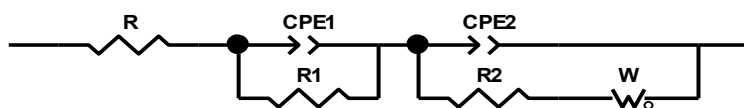
[106] Hahn, M., *Electrochemical Test Cell ECC-REF, User Manual Release 2.2*, El-Cell GmbH, Hampuri, Saksa, 2013.

- [107] Osaka, T., Nakade, S., Rajamäki, M., Momma, T., Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance. *Journal of Power Sources*, **119–121** (2003) 929-933. DOI = [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00233-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00233-7).
- [108] Cuisiner, M., Martin, J., Dupré, N., Yamada, A., Kanno, R., Guyomard, D., Moisture driven aging mechanism of LiFePO₄ subjected to air exposure. *Electrochemistry Communications*, **12** (2010) 238-241.
- [109] Pohjalainen, E., Räsänen, S., Jokinen, M., Yliniemi, K., Worsley, D. A., Kuusivaara, J., Juurikivi, J., Ekqvist, R., Kallio, T., Karppinen, M., Water soluble binder for fabrication of Li₄Ti₅O₁₂ electrodes. *Journal of Power Sources*, **226** (2013) 134-139. DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.083>.
- [110] Meethong, N., Huang, H. S., Carter, W. C., Chiang, Y., Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale Li_{1-x}FePO₄, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** (2007) A134-A138. DOI = 10.1149/1.2710960.
- [111] Wagemaker, M., Mulder, F. M., Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries. *Accounts of Chemical Research*, **46** (2013) 1206-1215. DOI = 10.1021/ar2001793.
- [112] Wagemaker, M., van Eck, Ernst R. H., Kentgens, A. P. M., Mulder, F. M., Li-Ion Diffusion in the Equilibrium Nanomorphology of Spinel Li_{4+x}Ti₅O₁₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, **113** (2009) 224-230. DOI = 10.1021/jp8073706.
- [113] Sun, Y., Jung, D., Lee, Y. S., Nahm, K. S., Synthesis and electrochemical characterization of spinel Li[Li(1-x)/3Cr_xTi(5-2x)/3]O₄ anode materials. *Journal of Power Sources*, **125** (2004) 242-245. DOI = <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.013>.
- [114] Wu, D., Kinetic performance of Li₄Ti₅O₁₂ anode material synthesized by the solid-state method. *Ionics*, **18** (2012) .

Hiilen vaikutus: Titanaattielektrodeista mitatut impedanssispektrit sovituksineen



Kuva 1. Hiiletön, 0 % SOC mittaus ja sovitus.

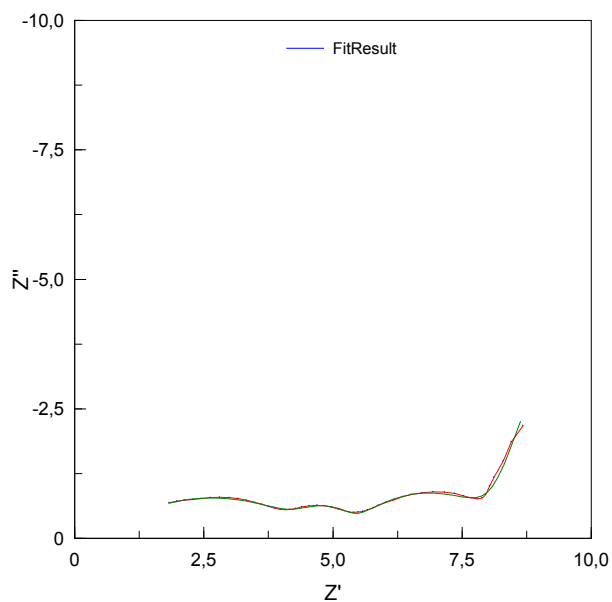


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	1,2452E-7	0,052185	4,1909E7
CPE1-T	Free(+)	0,012015	0,0049818	41,463
CPE1-P	Free(+)	0,25357	0,027652	10,905
R1	Free(+)	8,69	0,37716	4,3402
CPE2-T	Free(+)	6,1217E-5	2,8169E-5	46,015
CPE2-P	Free(+)	0,82135	0,05937	7,2283
R2	Free(+)	2,319	0,48836	21,059
W-R	Free(+)	2,8319E-6	0,35475	1,2527E7
W-T	Free(+)	1,1937E-13	2,8806E-8	2,4132E7
W-P	Free(+)	0,25955	0,0054204	2,0884

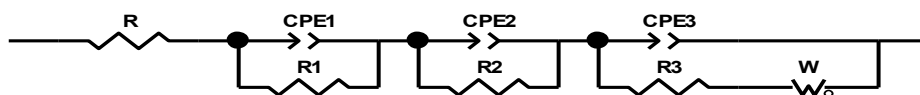
Chi-Squared: 0,00045462

Weighted Sum of Squares: 0,040916

Kuva 2. Hiiletön, 0 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 3. Hiiletön, 20 % SOC mittaus ja sovitus.

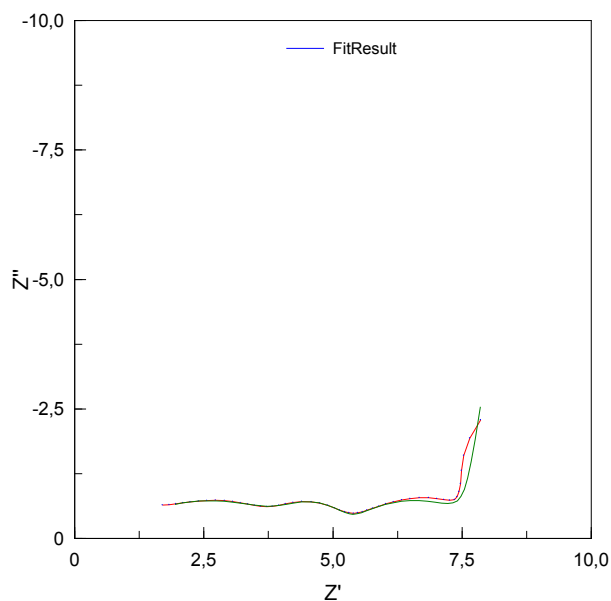


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,51583	0,057696	11,185
CPE1-T	Free(+)	0,0011928	0,00013612	11,412
CPE1-P	Free(+)	0,45008	0,011723	2,6046
R1	Free(+)	4,187	0,11611	2,7731
CPE2-T	Free(+)	0,0032519	0,00061218	18,825
CPE2-P	Free(+)	0,93994	0,041274	4,3911
R2	Free(+)	0,72752	0,072607	9,9801
CPE3-T	Free(+)	0,13392	0,0039774	2,97
CPE3-P	Free(+)	0,67001	0,020818	3,1071
R3	Free(+)	2,826	0,34952	12,368
W-R	Free(+)	6,9806E-6	1,1181	1,6017E7
W-T	Free(+)	2,1615E-6	0,42917	1,9855E7
W-P	Free(+)	0,40337	0,0089747	2,2249

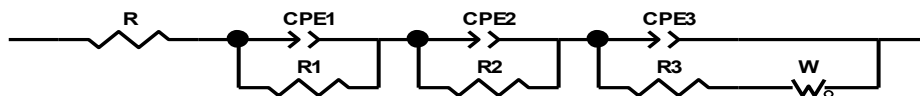
Chi-Squared: 0,00011981

Weighted Sum of Squares: 0,010424

Kuva 4. Hiiletön, 20 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 5. Hiiletön, 40 % SOC mittaus ja sovitus.

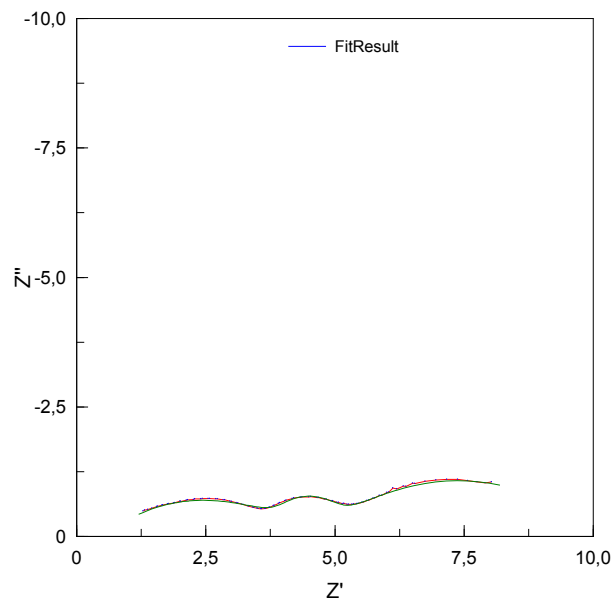


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,61285	0,14772	24,104
CPE1-T	Free(+)	0,0014064	0,00043979	31,271
CPE1-P	Free(+)	0,45542	0,033134	7,2755
R1	Free(+)	3,812	0,31342	8,2219
CPE2-T	Free(+)	0,0023811	0,00065771	27,622
CPE2-P	Free(+)	0,91921	0,066103	7,1913
R2	Free(+)	0,88793	0,16778	18,896
CPE3-T	Free(+)	0,16212	0,0083127	5,1275
CPE3-P	Free(+)	0,62706	0,034933	5,5709
R3	Free(+)	2,564	0,15976	6,2309
W-R	Free(+)	3,9399E-7	0,098729	2,5059E7
W-T	Free(+)	6,326E-7	0,17133	2,7083E7
W-P	Free(+)	0,46261	0,011806	2,552

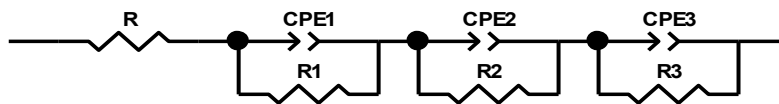
Chi-Squared: 0,00033577

Weighted Sum of Squares: 0,027869

Kuva 6. Hiiletön, 40 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 7. Hiiletön, 60 % SOC mittaus ja sovitus.

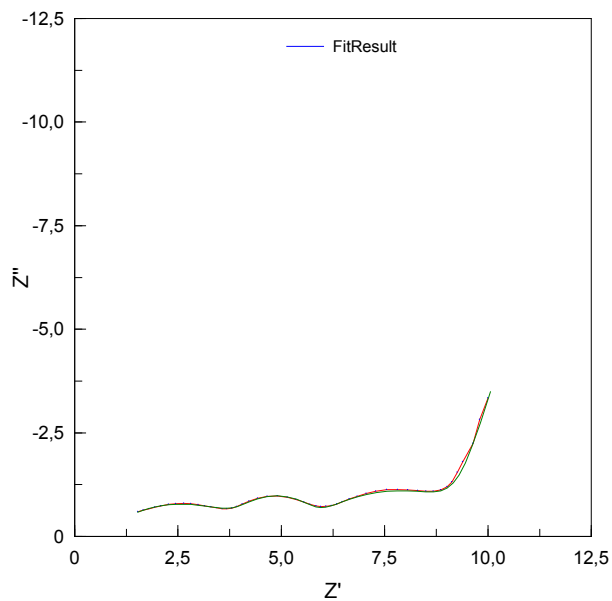


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R	Free(+)	0,53695	0,031628	5,8903
CPE1-T	Free(+)	0,0015159	0,00014816	9,7737
CPE1-P	Free(+)	0,45079	0,0093525	2,0747
R1	Free(+)	3,676	0,079511	2,163
CPE2-T	Free(+)	0,001537	0,00033291	21,66
CPE2-P	Free(+)	1,078	0,045337	4,2057
R2	Free(+)	0,69387	0,072224	10,409
CPE3-T	Free(+)	0,14749	0,00514	3,485
CPE3-P	Free(+)	0,5009	0,027648	5,5197
R3	Free(+)	5,097	0,34767	6,8211

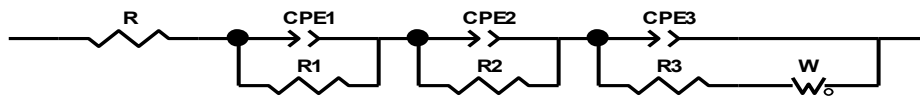
Chi-Squared: 0,00052396

Weighted Sum of Squares: 0,09536

Kuva 8. Hiiletön, 60 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 9. Hiiletön, 80 % SOC mittaus ja sovitus.

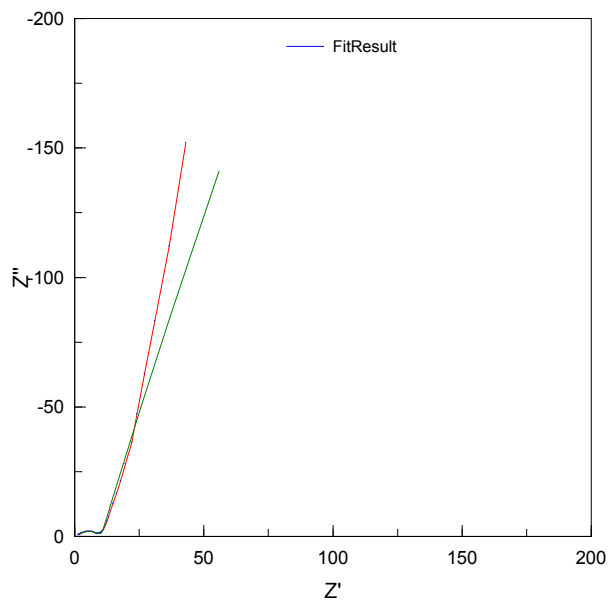


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,62993	0,031845	5,0553
CPE1-T	Free(+)	0,00095659	9,516E-5	9,9478
CPE1-P	Free(+)	0,49755	0,0097054	1,9506
R1	Free(+)	3,669	0,079996	2,1803
CPE2-T	Free(+)	0,0017148	0,00017835	10,401
CPE2-P	Free(+)	0,9314	0,02256	2,4222
R2	Free(+)	1,438	0,081713	5,6824
CPE3-T	Free(+)	0,11099	0,002908	2,6201
CPE3-P	Free(+)	0,61036	0,02001	3,2784
R3	Free(+)	4	0,14961	3,7403
W-R	Free(+)	6,3829E-12	8,6492E-7	1,3551E7
W-T	Free(+)	1,2181E-13	1,9771E-8	1,6231E7
W-P	Free(+)	0,41741	0,0072058	1,7263

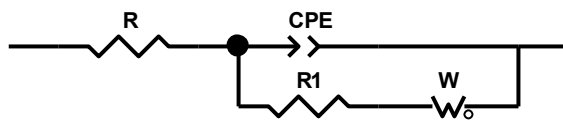
Chi-Squared: 9,9778E-5

Weighted Sum of Squares: 0,0086807

Kuva 10. Hiiletön, 80 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 11. Hiiletön, 100 % SOC mittaus ja sovitus.

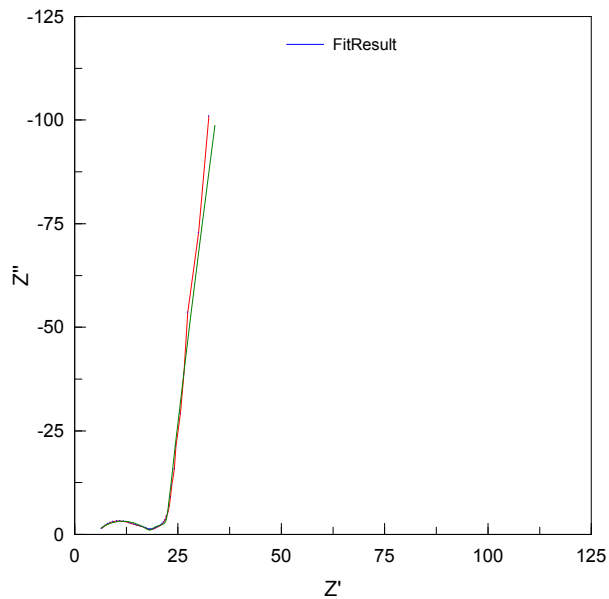


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R	Free(+)	0,61506	0,060632	9,8579
CPE-T	Free(+)	0,0017024	0,00015395	9,0431
CPE-P	Free(+)	0,46803	0,010078	2,1533
R1	Free(+)	10,14	0,16999	1,6764
W-R	Free(+)	5,0894E-10	0,00023379	4,5937E7
W-T	Free(+)	1,6461E-13	9,2008E-8	5,5895E7
W-P	Free(+)	0,41092	0,0027713	0,67441

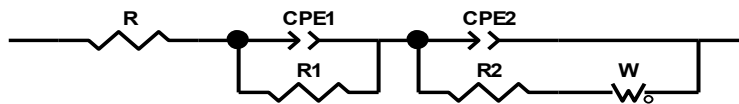
Chi-Squared: 0,0023758

Weighted Sum of Squares: 0,22095

Kuva 12. Hiiletön, 100 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 13. 4 osaa hiiltä, 0 % SOC mittaus ja sovitus.

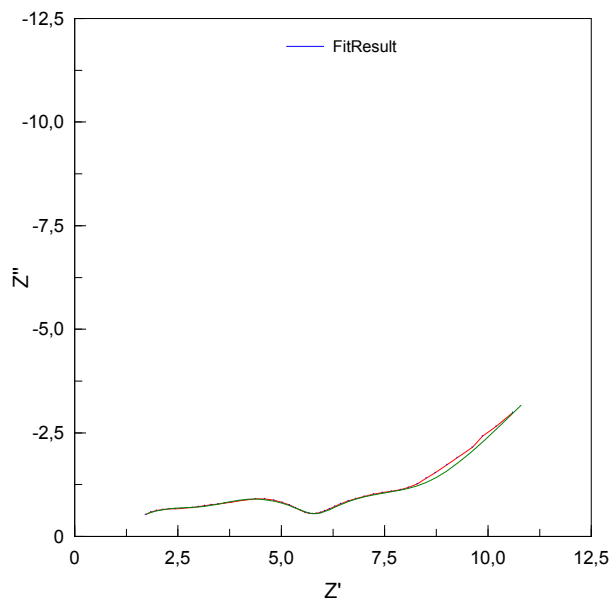


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R	Free(+)	4,711	0,13159	2,7932
CPE1-T	Free(+)	0,00024558	2,6702E-5	10,873
CPE1-P	Free(+)	0,54998	0,011611	2,1112
R1	Free(+)	13,84	0,24164	1,746
CPE2-T	Free(+)	0,025278	0,0048558	19,21
CPE2-P	Free(+)	0,826	0,053701	6,5013
R2	Free(+)	5,374	0,7072	13,16
W-R	Free(+)	1,4946E-6	0,58605	3,9211E7
W-T	Free(+)	7,2553E-8	0,029844	4,1134E7
W-P	Free(+)	0,47662	0,012048	2,5278

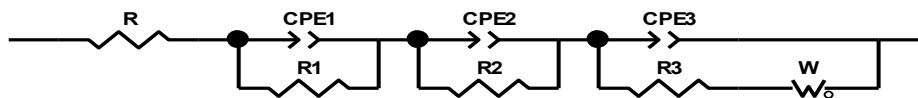
Chi-Squared: 0,0010418

Weighted Sum of Squares: 0,093764

Kuva 14. 4 osaa hiiltä, 0 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 15. 4 osaa hiiltä, 20 % SOC mittaus ja sovitus.

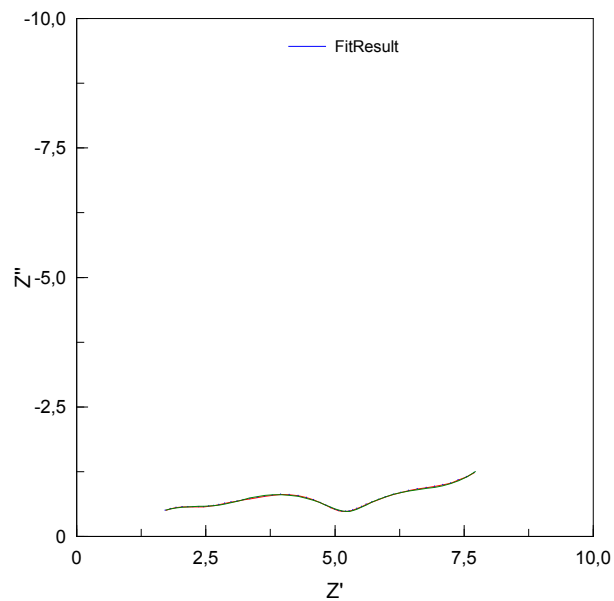


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,94838	0,077439	8,1654
CPE1-T	Free(+)	0,00047545	0,00019186	40,353
CPE1-P	Free(+)	0,55563	0,037313	6,7154
R1	Free(+)	2,426	0,26361	10,866
CPE2-T	Free(+)	0,0022762	0,00031795	13,968
CPE2-P	Free(+)	0,68154	0,032764	4,8073
R2	Free(+)	2,442	0,25899	10,606
CPE3-T	Free(+)	0,1189	0,009768	8,2153
CPE3-P	Free(+)	0,68132	0,047352	6,95
R3	Free(+)	2,733	0,33258	12,169
W-R	Free(+)	1,2758E-9	0,00013372	1,0481E7
W-T	Free(+)	9,29E-18	1,8623E-12	2,0046E7
W-P	Free(+)	0,26135	0,010232	3,9151

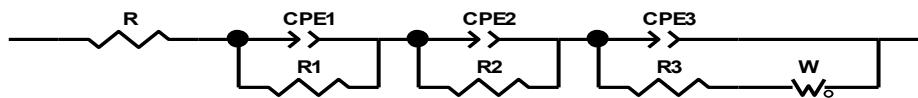
Chi-Squared: 0,00018241

Weighted Sum of Squares: 0,01587

Kuva 16. 4 osaa hiiltä, 20 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.

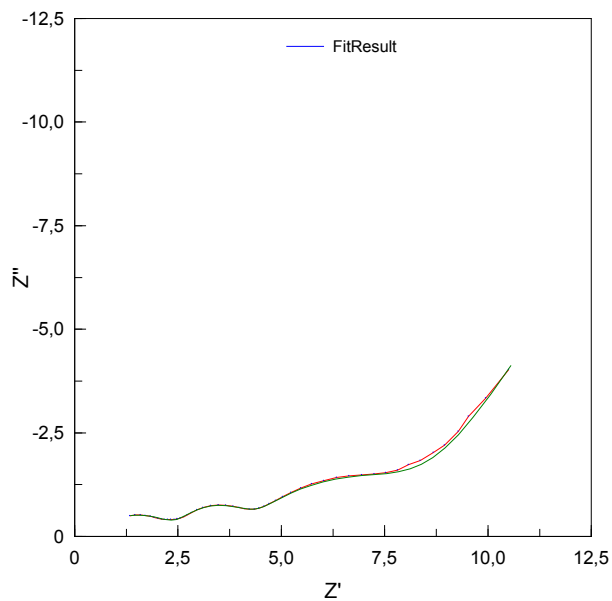


Kuva 17. 4 osaa hiiltä, 40 % SOC mittaus ja sovitus.

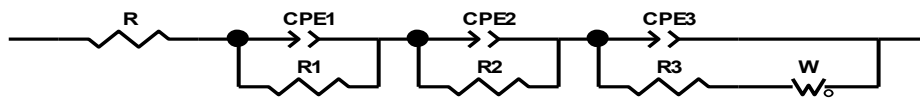


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R	Free(+)	0,94652	0,046259	4,8873
CPE1-T	Free(+)	0,00028933	7,3449E-5	25,386
CPE1-P	Free(+)	0,58883	0,02385	4,0504
R1	Free(+)	1,868	0,11849	6,3431
CPE2-T	Free(+)	0,0022718	0,00015356	6,7594
CPE2-P	Free(+)	0,65223	0,014355	2,2009
R2	Free(+)	2,484	0,11104	4,4702
CPE3-T	Free(+)	0,10297	0,009577	9,3008
CPE3-P	Free(+)	0,73756	0,036774	4,9859
R3	Free(+)	2,149	0,2696	12,545
W-R	Free(+)	1,4661E-9	0,00011909	8,1229E6
W-T	Free(+)	6,596E-17	9,793E-12	1,4847E7
W-P	Free(+)	0,27356	0,026404	9,652
Chi-Squared:		4,4344E-5		
Weighted Sum of Squares:		0,0038579		

Kuva 18. 4 osaa hiiltä, 40 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



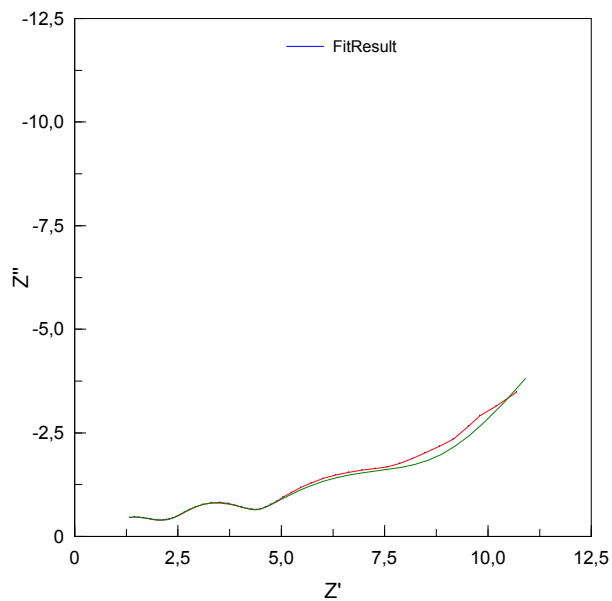
Kuva 19. 4 osaa hiiltä, 60 % SOC mittaus ja sovitus.



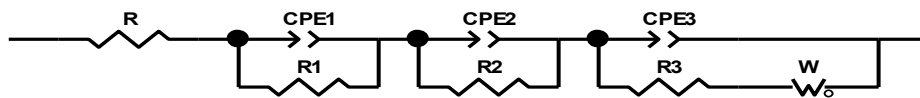
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,33506	0,078824	23,525
CPE1-T	Free(+)	0,00043664	9,3623E-5	21,442
CPE1-P	Free(+)	0,53155	0,022485	4,2301
R1	Free(+)	2,244	0,11765	5,2429
CPE2-T	Free(+)	0,0028348	0,00029569	10,431
CPE2-P	Free(+)	0,78187	0,02061	2,636
R2	Free(+)	1,622	0,088592	5,4619
CPE3-T	Free(+)	0,095275	0,002805	2,9441
CPE3-P	Free(+)	0,62505	0,019952	3,1921
R3	Free(+)	4,871	0,22714	4,6631
W-R	Free(+)	1,4515E-11	1,8318E-6	1,262E7
W-T	Free(+)	3,41E-17	6,5914E-12	1,933E7
W-P	Free(+)	0,32642	0,0077104	2,3621

Chi-Squared: 0,00012013
 Weighted Sum of Squares: 0,010451

Kuva 20. 4 osaa hiiltä, 60 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



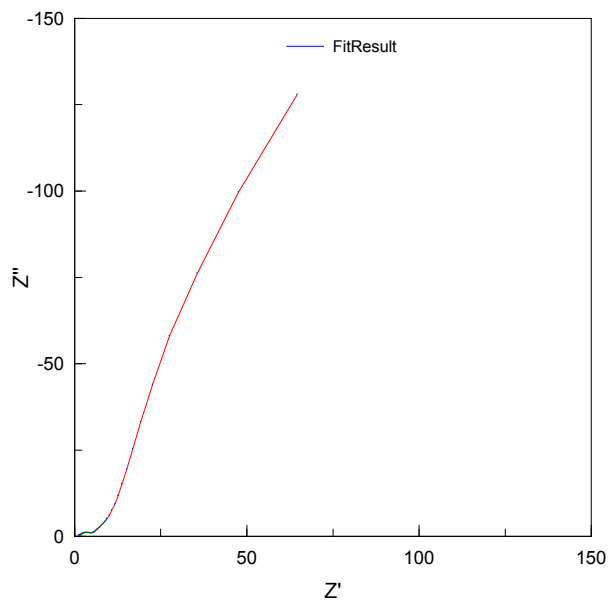
Kuva 21. 4 osaa hiiltä, 80 % SOC mittaus ja sovitus.



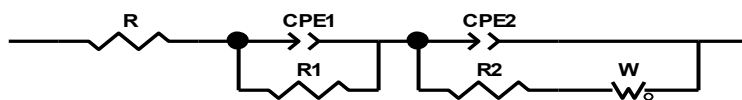
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	1,3735E-6	0,24806	1,806E7
CPE1-T	Free(+)	0,001102	0,00045788	41,55
CPE1-P	Free(+)	0,43337	0,047347	10,925
R1	Free(+)	2,576	0,34679	13,462
CPE2-T	Free(+)	0,0021046	0,00033782	16,052
CPE2-P	Free(+)	0,80675	0,032762	4,061
R2	Free(+)	1,67	0,15296	9,1593
CPE3-T	Free(+)	0,10415	0,0059967	5,7578
CPE3-P	Free(+)	0,61017	0,033696	5,5224
R3	Free(+)	5,18	0,47987	9,2639
W-R	Free(+)	1,3123E-9	0,00023862	1,8183E7
W-T	Free(+)	1,6098E-15	4,8981E-10	3,0427E7
W-P	Free(+)	0,29878	0,016405	5,4907

Chi-Squared: 0,00033529
 Weighted Sum of Squares: 0,029171

Kuva 22. 4 osaa hiiltä, 80 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot.



Kuva 23. 4 osaa hiiltä, 100 % SOC mittaus ja sovitus.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R	Free(+)	0,66422	0,0717	10,795
CPE1-T	Free(+)	3,1207E-5	1,3463E-5	43,141
CPE1-P	Free(+)	0,76231	0,045013	5,9048
R1	Free(+)	0,87587	0,092521	10,563
CPE2-T	Free(+)	0,00097863	5,5219E-5	5,6425
CPE2-P	Free(+)	0,69981	0,0079479	1,1357
R2	Free(+)	3,464	0,053994	1,5587
W-R	Free(+)	8,432E-10	6,108E-5	7,2438E6
W-T	Free(+)	3E-20	4,6254E-15	1,5418E7
W-P	Free(+)	0,26346	0,001802	0,68397

Chi-Squared: 6,4978E-5

Weighted Sum of Squares: 0,0041586

Kuva 24. 4 osaa hiiltä, 100 % SOC ekvivalenttipiiri ja sovitetut arvot. C